

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

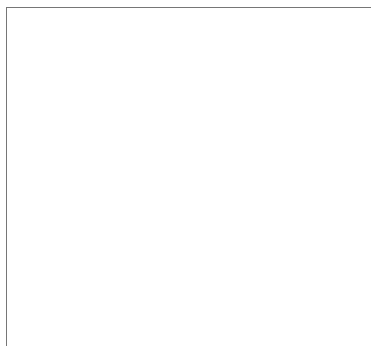
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (Новочеркасск)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Член-корр. АН СССР О. А. Алексин (ответственный редактор),
Н. В. Веселовский, Г. С. Коновалов, М. И. Кривенцов,
П. А. Крюков (заместитель ответственного редактора)

Том XXIV



STAT



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1955 ЛЕНИНГРАД

ОТ РЕДАКЦИИ

С 10 по 13 мая 1953 г. в г. Повочеркаске состоялось Седьмое гидрохимическое совещание, созданное Гидрохимическим институтом Академии Наук СССР совместно с Всесоюзным Научно-исследовательским институтом гидрогеологии и инженерной геологии и Лабораторией гидрогеологических проблем Академии Наук СССР им. акад. Саваренского.

В совещании приняли участие 144 представителя от 63 научных, проектных и производственных организаций различных городов Советского Союза, из них от академических учреждений 55 человек. На совещании было прочтено 33 доклада, посвященных методике гидрохимических исследований, при обсуждении которых выступило 105 человек. Совещание приняло резолюцию, в которой определило основные задачи, стоящие перед гидрохимией в области разработки и усовершенствования методов исследования, наметило перспективу развития наиболее важных направлений и приняло решение по ряду организационных вопросов (см. приложение).

После совещания, с 14 по 16 мая, состоялась дискуссия по вопросам формирования состава природных вод, организованная Гидрохимическим институтом Академии Наук СССР, в которой приняли участие все присутствовавшие на Седьмом гидрохимическом совещании. На дискуссии было обсуждено 17 докладов, касающихся различных сторон формирования сложного ионно-молекулярного и газового комплекса, растворенного в природных водах. Все прочитанные доклады можно подразделить на три группы: 1) относящиеся к общим вопросам формирования состава поверхностных вод, 2) касающиеся применения графических методов и 3) рассматривающие формирование состава подземных вод. При обсуждении докладов развернулись оживленные прения.

Участниками дискуссии была принята резолюция, в которой сформулированы основные современные задачи, стоящие перед гидрохимией по изучению формирования состава природных вод.

РАБОТЫ СЕДЬМОГО ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОВЕЩАНИЯ
(10—13 МАЯ 1953 г.)

О. А. АЛЕКИН

**ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ПРИ ОТКРЫТИИ СЕДЬМОГО
ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОВЕЩАНИЯ 10 МАЯ 1953 г.**

Советский народ под руководством Коммунистической партии Советского Союза успешно строит коммунистическое общество.

XIX съезд нашей партии принял развернутую программу дальнейшего укрепления и развития народного хозяйства, науки, просвещения и искусства, обеспечивающую быстрое продвижение к коммунизму.

Велика роль науки в осуществлении программы, развертываемой советским народом. Никогда еще перед наукой не вставали такие сложные и комплексные проблемы, как сейчас; и решить их является важнейшей задачей и долгом советских ученых.

Среди проблем, изучаемых советской наукой, существенную роль занимают вопросы химии природных вод. Особенно значительно возрастает роль гидрохимии в связи со строительством новых водохранилищ, каналов.

Большое значение имеет гидрохимия и для развития других научных дисциплин. Химический состав воды играет немаловажную роль в понимании процессов происхождения осадочных пород, денудации, формирования и засоления почв, а также процессов минералообразования, развития организмов и многого другого. Еще большее значение имеет изучение химического состава воды для таких научных дисциплин, как гидрология, гидрогеология, океанология и др.

Настоящее совещание, созываемое Гидрохимическим институтом АН СССР, Всесоюзным Научно-исследовательским институтом гидрогеологии и инженерной геологии и Лабораторией геологических проблем АН СССР им. акад. Саваренского, посвящено исключительно вопросам методики гидрохимических исследований, в отличие от прошлогоднего, которое было направлено на обсуждение работ по изучению водоемов. Круг вопросов, относящихся к компетенции гидрохимии, становится настолько обширным, что не представляется возможным обсуждать одновременно на одном совещании различные разделы гидрохимии. В то же время наша отрасль научных знаний еще не настолько дифференцировалась, чтобы можно было без ущерба для дела разделить совещание на секции.

По числу докладов, посвященных методике гидрохимических исследований, обширности круга затрагиваемых в них вопросов и, наконец, по количеству участников это совещание, пожалуй, не имеет прецедента, что несомненно указывает, с одной стороны, на рост гидрохимических исследований, а с другой — на возрастающее значение изучения химического состава воды. Исследовательские гидрохимические работы

ведутся сейчас почти в каждом более или менее крупном городе нашей страны.

Все это дает основание считать целесообразным организацию подобных совещаний, на которых можно было бы обсудить и критически рассмотреть методические работы различных исследовательских институтов и вузов.

Совещание этого года отличается от предыдущих большим числом докладов, посвященных применению современных физических и физико-химических методов исследования природных вод. Это обстоятельство вполне понятно, так как современные гидрохимические исследования требуют, с одной стороны, массовый материал, получение которого достижимо только при быстрой работе, с другой — применение методов, позволяющих глубже изучить состав воды, не нарушая существующих сложных равновесий. Приходится сожалеть, что на совещание представлено сравнительно малое количество программных и проблемных докладов. В частности, жаль, что отдельные ведомства, ведущие много гидрохимических работ, не ставят на этом совещании подобные доклады. Вопросы координации работ по гидрохимии, проводимых в нашей стране, должны быть в центре внимания гидрохимических совещаний.

П. А. КРЮКОВ

ПУТИ РАЗВИТИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пути и возможности развития каждой науки в значительной степени определяются развитием методов исследования. Методы гидрохимических исследований имеют определенные точки роста — наиболее эффективные направления, способствующие развитию гидрохимии в целом.

В аналитической химии вод за последние годы обозначились четыре основных, наиболее перспективных направления.

Первое направление связано со все расширяющимся применением приборов, его можно назвать аппаратурным, приборным направлением. Сюда относится, прежде всего, применение усовершенствованных приборов для колориметрического анализа: фильтрофотометров, фотоэлектрических колориметров, спектрофотометров.

Все большее развитие получают спектральные методы анализа. Существенно новым является то, что если раньше спектральные методы применялись главным образом для определения микроэлементов, то теперь, благодаря изобретению более простого и доступного пламенно-фотометрического метода, определяются и такие ионы, как натрий, калий и кальций.

Продолжают развиваться и совершенствоваться электрометрические методы, благодаря использованию в соответствующих приборах современной электронной техники.

Потенциометрическая методика измерения рН со стеклянными электродами, измерения окислительно-восстановительного потенциала, методы потенциометрического титрования, кондуктометрические методы, методы полярографии применяются уже во многих лабораториях.

Следует указать, что большинство этих методов не являются специфически лабораторными. Они могут быть использованы и в полевых

условиях, где их применение является особенно ценным. Измерения pH, окислительно-восстановительного потенциала, характеризуют наиболее подвижные равновесия в природных водах, и естественно, что аппаратура должна быть приспособлена для измерения на месте. Иногда необходимо производить в полевых условиях и потенциометрическое титрование, например при определении различных форм щелочности. Весьма полезны также полевые приборы для измерения электропроводности, существующие в различных конструкциях. Необходимо также конструирование простейших полярографов, предназначенных, в частности, для определения кислорода в водах в экспедиционных условиях.

Второе направление связано с применением новых органических реактивов и индикаторов. Именно по этой линии идет, главным образом, развитие объемных и колориметрических методов анализа, причем в объемных методах органические соединения применяются не только в качестве индикаторов, но и собственно реактивов (реагентов).

В качестве примеров применения новых реактивов нужно указать на новые комплексообразователи, особенно полиаминкарбоновые кислоты, которые за последние 5 лет совершают переворот во многих областях аналитической химии. Один из этих комплексообразователей — трилон Б уже находит широкое применение при анализе вод для определения кальция и магния.

Из индикаторов, применяемых при объемном анализе вод, можно упомянуть эриохром черный Т и его аналоги, применяемые при трилонометрическом определении жесткости: мурексид — для трилонометрического определения кальция, тетраоксихинон — для объемного определения сульфатов, разнообразные индикаторы — для окислительно-восстановительных титрований, индикаторы — для меркуриметрического определения ионов хлора, например дифенилкарбазон, и т. д.

Из реактивов, применяемых при колориметрических определениях, следует отметить титановый желтый, тиазоновый желтый и другие индикаторы, используемые для определения магния, α - α -дипиридил и его аналоги — для определения железа, мурексид — для определения кальция и т. д.

Более широкое применение органических реактивов и индикаторов является, повидимому, наиболее эффективным путем разработки простых, быстрых, пригодных в полевых условиях методов анализа вод.

Третье направление, возникшее за последние годы, основывается на применении ионообменных смол-катионитов, анионитов и других адсорбентов и обменников. Хорошо уже известна возможность применения водородных катионитов для определения содержания солей в природных водах, впервые предложенного Г. В. Федоровой. Этот метод уже сейчас становится одним из основных методов в анализе вод, применяемых для определения суммы хлоридов и сульфатов. Иониты применяются, кроме того, для концентрирования определяемых ионов, находящихся в водах в малых концентрациях. Они могут быть часто использованы для отделения посторонних ионов, мешающих определению данного иона, например для отделения щелочно-земельных катионов при определении сульфат-ионов.

В качестве примера применения других обменников в анализе вод можно указать на методику определения галлоидов с помощью последовательного обменного осаждения на бромистом, хлористом и хромовокислом серебре.

Следует сказать также и о четвертом весьма важном направлении, которое тесно переплетается с первыми тремя: все больше выявляется

тенденция к применению микро- и полумикрометодов в анализе вод. Микрометоды применяются теперь не только для определения элементов, содержащихся в водах в малых концентрациях, но и для определения обычных элементов. Необходимость в применении микрометодов возникает в тех случаях, когда в распоряжении имеется мало воды, например при анализе растворов, выделяемых из почв и горных пород. Однако микрометоды заслуживают и более широкого распространения. Благодаря их применению может быть значительно уменьшен объем проб воды и облегчена их транспортировка. В полевых условиях применение микрометодов, благодаря уменьшению расхода реактивов и габаритов посуды, является особенно обещающим. При конструировании полевых лабораторий преимущества микрометодов несомненно должны быть полностью использованы.

Перечисленные четыре направления определяют развитие методики анализа вод только в самых общих чертах. Существуют специфические вопросы, важные для решения конкретных задач, связанных с анализом вод. Таковы, например, вопросы, связанные с исследованием нефтяных вод, минеральных вод, когда требуется углубленное исследование отдельных компонентов. Особое положение занимает методика изучения газового состава природных вод, имеющая свою технику и свои пути развития. Важный круг методических вопросов связан с разработкой полевых методов и конструированием полевых лабораторий.

Методика гидрохимических исследований не ограничивается методикой анализа вод, но включает и методы отбора проб воды. Эти методы также развиваются в ряде направлений. По мере того, как гидрохимия расширяет круг своих интересов в сторону, например, изучения атмосферных вод или так называемых «поровых» вод, возникают и новые методы исследования этих новых объектов.

Следует остановиться еще на двух вопросах, имеющих методологическое значение, которые несомненно возникают, если пытаться выявить будущие точки роста в методике гидрохимических исследований.

Первый вопрос заключается в том, что обычный анализ воды и обычная его интерпретация не дает нам представления о состоянии воды и растворенных в ней веществ. Хорошо известно, что аналитические концентрации, которые мы обычно определяем, не соответствуют термодинамическим концентрациям — активностям, которые определяют состояние ионов в растворе. Не оценивается взаимодействие ионов с водой и изменение состояния самой воды под влиянием растворимых в ней ионов, а также взаимодействие ионов между собой. Задача заключается не только в использовании теории электролитов, в применении методов вычисления активности ионов, но также и в разработке системы экспериментальных методов непосредственного определения активностей ионов и активности самой воды.

Только идя таким путем, мы сможем найти строгое решение таких кардинальных для гидрохимии вопросов, как карбонатное равновесие и равновесие других слабых кислот в природных водах, а также вопросы о равновесиях с твердой фазой, в том числе адсорбционных.

Второй вопрос относится к изучению изотопного состава природных вод и растворенных в ней веществ. Хорошо известны колоссальные успехи и разнообразное применение химии изотопов. Известны работы и по изотопному составу воды, но это в редких случаях работы гидрохимиков. В гидрохимию методы исследования изотопов еще не вошли. Может быть, здесь сыграло роль то обстоятельство, что определение тяжелого водорода (тяжелой воды), с которого началось применение изотопного

анализа к природным водам, не дало существенно интересных результатов. Но с тех пор экспериментальная техника ушла далеко вперед, и началось изучение других меченых атомов в природных водах, в частности кислорода и углерода.

Изучение меченых атомов этих элементов в природных водах и карбонатах, в них растворенных или с ними генетически связанных, может дать очень многое для выяснения истории формирования природных вод.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

Т. Ф. ГУБИНА

ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОД В ЛАБОРАТОРИЯХ И ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТАХ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Перспективы гигантского роста нефтедобывающей промышленности в пятой пятилетке в соответствии с директивами XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза ставят новые и большие задачи перед исследовательскими организациями, работающими в области разработки нефтяных месторождений. Вода является постоянным спутником нефти как в период формирования, так и в период эксплуатации нефтяного месторождения.

Химический анализ вод эффективно используется на всех стадиях изучения нефтяного месторождения. В поисковый период характерные ингредиенты воды, так называемые гидрохимические показатели нефтеносности: J, Br, нафтеновые кислоты, Ba, Sr, NH_4 и др., входят в число руководящих признаков для открытия нефтяных залежей. В период разработки нефтяного месторождения, проводимой на научной основе, химический анализ вод не только осуществляет постоянный контроль над режимом эксплуатации скважин, но и дает коррелятивы для определения стратиграфических горизонтов нефтяной залежи. В период заводнения нефтяной залежи гидрохимический анализ позволяет осуществлять активный контроль процесса заводнения.

В связи с широким кругом затронутых вопросов, начиная от поисков нефти до заводнения скважин, объектом анализа могут быть любые природные воды, слабо минерализованные воды поверхностного стока, воды минеральных источников и рассольные воды озер. Особое место занимают воды глубоких недр, получаемые из скважин нефтяных месторождений. Это воды, главным образом, зоны отсутствующего или затрудненного водообмена, особых термодинамических условий, характеризующихся высоким давлением, повышенной температурой, резко восстановительным характером среды. Эти воды, нестабильные в условиях земной поверхности, в основном десульфированные, с почти полным отсутствием SO_4 , принадлежат двум типам вод — хлоркальциевому и гидрокарбонатнонатриевому по генетической классификации В. А. Сулины. Воды двух других генетических типов также встречаются среди вод нефтяных месторождений — это воды хлормagneвиевого и сульфатнонатриевого типов.

Химический анализ вод дает возможность, руководствуясь генетической классификацией Сулины, установить генетический тип воды. Соотно-

шения эквивалентов отдельных компонентов воды, выраженные в эквивалентной форме, позволяют судить о глубине метаморфизации воды, ее связи с реликтовыми морскими водоемами, о степени гидрогеологической раскрытости продуктивных горизонтов залежей нефти, генетически связанных с водой. Выводы, которые делаются по анализу воды, появившейся в скважине в период ее эксплуатации, отвечают на основании генетической классификации Сулима главным запросам нефтепромышленной практики, что имеет большое практическое значение.

Однако при разработке крупных месторождений нефти практика встречается с необходимостью разобраться в более детальном строении нефтяного продуктивного горизонта с целью обоснования рациональной разработки нефтяного месторождения. Так, например, при разработке девонских залежей нефти Второго Баку представляет большой интерес возможность корреляции отдельных пластов и пачек продуктивного горизонта, что дает возможность регулировать режим разработки залежи, руководствуясь данными гидрохимических анализов.

Изучение и сопоставление большого количества анализов показывает, что обычный анализ воды (по ионам главным ионам) не дает таких коррелятивов ввиду близости химического состава, возможно, частично из-за несовершенства приемов отбора образцов вод для анализа. Поэтому весьма важно вводить в анализ определение J, Br, B, NH_4 и других микроэлементов,

Имеющиеся аналитические данные по пластовым водам различных нефтяных месторождений показывают, что, например, количество J в них доходит примерно до 60 мг/л, Br — более 1 г/л, NH_4 — до 200 мг/л и т. п., что (в отношении пластовых вод) позволяет называть их лишь условно микроэлементами. Сопоставление и обобщение данных по микроэлементам для отдельных нефтяных месторождений показывает, что они эффективно могут быть использованы и используются в качестве коррелятивов по стратиграфическим горизонтам.

Среди акцессорных элементов пластовых вод важное значение имеют нафтеновые кислоты, не только как гидрохимические показатели нефтеиспосности, но и как поверхностно активные вещества, оказывающие влияние на процесс вытеснения нефти при заводнении нефтяных залежей. Нафтеновые кислоты, недостаточно еще изученные в водах, определяются суммарно по количеству титруемой кислотности и выражаются в миллиграммах на литр. На практике применяются два способа определения кислот (с экстракцией эфиром и без экстракции) — методы, не дающие сопоставимых результатов. Это станет понятным, если учесть, что наряду с нафтеновыми кислотами в воде присутствуют большие количества HCO_3 и борной кислоты. Число микроэлементов, применяемых для корреляции пластовых вод, еще очень ограничено; это требует необходимости разработки, в первую очередь, широко доступных методов химического анализа.

Ряд элементов, как Sr, Ba, Li, J, Br, уже используются как стратиграфические коррелятивы для горизонтов нефтяных залежей. Кроме того, необходимо накопление аналитических данных по тем микроэлементам, роль которых как коррелятивов еще недостаточно изучена (нафтеновые кислоты и др.).

Проводятся работы с целью увеличения числа микроэлементов, определяемых в водах для задач корреляции, а также для замены трудоемких химических методов анализа пластовых вод методами более эффективными, как, например, спектральный люминесцентный, электрометрический.

Разработан спектральный метод анализа вод на Ba и Sr, установлено корреляционное значение этих элементов для пластовых вод месторождений Второго Баку. Ведется работа по расширению числа микроэлементов, определяемых в водах методом спектрального анализа, и по использованию элементов, не содержащихся в водах в качестве трассирующих веществ для исследования движения вод по пласту. Эти исследования движения трассирующих индикаторов в настоящее время проводятся с помощью люминесцентного метода.

Дальнейшее развитие метода люминесцентного анализа позволит, повидимому, применить его для исследования содержания нефти в водах, что в настоящее время является особенно актуальным.

Используется метод потенциометрического титрования для определения щелочности, изучается возможность использования его для определения в водах бора и нафтенных кислот.

Интересны и показатели соотношения пар элементов, как Cl/Bг и других микроэлементов. Нормальным соотношением Cl/Bг, например, для природных вод является 300, в то время как для пластовых вод соотношение 160 и ниже следует считать нормальным, и лишь в водах нефтяных месторождений, связанных с соляными залежами, Cl/Bг доходит до 1000 и более.

Первоочередной задачей является разработка методики отбора глубинных проб воды, разработка конструкции специальных глубинных пробоотборников, позволяющих создать оптимальные условия отбора образцов воды, предупреждающие осадкообразование во время отбора, дегазацию пластовых вод и т. п.

До настоящего времени в ряде лабораторий и исследовательских институтов не существует единых методик определений по наиболее важным компонентам воды — микроэлементам.

Ни один из методов определения нафтенных кислот нельзя считать удовлетворительным. Поэтому существующая методика определения нафтенных кислот требует пересмотра и доработки.

По-разному выражается и общий анализ вод не только в лабораториях нефтяной промышленности, но и в других лабораториях. Общий анализ воды отдельными исследователями, например, выражается в граммах на литр, граммах на килограмм и граммах на 100 г, что крайне затрудняет использование данных анализов, их сопоставление.

Недостаточно обосновано введение нафтенных кислот в сумму анионов шестичленного анализа воды, которое практикуется в некоторых лабораториях. Такое же отсутствие согласованности имеется в применяемых большинством исследователей коэффициентах, часть которых выражается в миллиграммах на литр, а часть — исходя из эквивалентов.

Сложность условий, в которых происходит заводнение — процесс, широко применяемый в практике, возможность выпадения в порах пласта осадков при нагнетании воды и т. п. предъявляют жесткие требования к качеству воды, используемой для этой цели. Перед исследователями в связи с этим ставятся вопросы о поисках новых показателей качества воды, по которым можно дать оценку воды как вытеснителя нефти, о разработке методики определения нефти в воде, об определении поверхностного натяжения и нафтенных кислот, а также активном контроле за качеством нагнетаемой воды.

Научно-исследовательский
нефтяной институт
Москва

А. А. РЕЗНИКОВ

ПОЛЕВЫЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ ВСЕСОЮЗНОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
В ПРАКТИКЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ РАБОТ

Цель и назначение гидрогеологических исследований обуславливают системы полевых лабораторий, объем и точность производимых с их помощью анализов воды.

Содержание гидрогеологических исследований в основном складывается:

а) из поисков и разведок природных вод в целях питьевого и технического водоснабжения, исследований, связанных с мелиорацией и ирригацией, изучения режима вод для строительства гидротехнических и других инженерных сооружений;

б) из поисков месторождений полезных ископаемых и изучения гидрогеологии этих месторождений;

в) из поисков, разведок и изучения минеральных вод лечебного и промышленного значения.

В первоначальной стадии работ для массового опробования воды в процессе полевых съемочных и поисково-разведочных работ достаточно анализа, состоящего из определений физических свойств, жесткости Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и качественных определений суммы $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, NO_2^- , NH_4^+ .

Полевая лаборатория для массового опробования вод должна обеспечить получение ориентировочных данных о составе вод для их предварительной характеристики и выявить пункты для отбора проб воды в целях ее более детального и точного анализа. Подобная лаборатория должна обладать возможно меньшим весом и портативностью, чтобы не обременять исследователя, выполняющего анализ в условиях пешего маршрута.

Для выполнения более точного анализа должна служить другая система полевой гидрохимической лаборатории, точность методов определения в которой должна, по возможности, приближаться к точности, достигаемой в стационарной лаборатории. В то же время полевая лаборатория этого типа должна быть достаточно портативной, не превышать веса 8—10 кг, чтобы можно было перевозить ее на выюках и переносить вручную. Эта система полевой лаборатории является основной и необходимой для разнообразных видов гидрогеологических исследований, выполняемых с различными целями.

Для количественного определения содержания неустойчивых компонентов непосредственно у водосточника требуется портативная походная лаборатория небольшого веса и объема.

При поисках полезных ископаемых и изучении гидрогеологии их месторождений требуется полевая лаборатория для определения компонентов, характерных для вод изучаемого месторождения (бром, иод, бор и т. д.).

Полевые гидрохимические анализы для обеспечения их качества должны выполняться специалистами, прошедшими курс количественного анализа, или лаборантами со средним специальным образованием. Кроме того, они должны пройти курс практических занятий по гидрохимическому анализу.

С учетом всего изложенного, автором во Всесоюзном Геологическом институте (ВСЕГЕИ) в разное время было сконструировано несколько типов полевых гидрохимических лабораторий.

1. Полевая лаборатория типа 1950 г. является основной и необходимой при проведении разнообразных гидрогеологических работ.

С помощью этой лаборатории и запасного комплекта можно выполнить 180—200 анализов воды, каждый из которых состоит из количественных определений: pH, Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 (св.), CO_2 (агр.), SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , жесткости.

Определение pH производится колориметрическим методом с универсальным индикатором Алямовского в пределах значений pH от 4 до 8.4, с точностью в 0.1 pH.

Ионы двухвалентного железа в случае большого их содержания определяются колориметрическим методом с сухой красной кровяной солью. При малом содержании ионов Fe^{2+} они определяются после окисления их до Fe^{3+} вместе с Fe^{3+} колориметрическим методом с роданистым калием. Вычисление содержания Fe^{2+} производится по разности. Ион NO_2^- определяется колориметрическим методом с сухим реактивом Грисса. Определение иона NH_4^+ производится колориметрическим методом с реактивом Несслера. В качестве стандартных шкал при всех колориметрических определениях используется окрашенная пленка.

Двуокись углерода определяется титрованием воды 0.1 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Содержание агрессивной уголекислоты устанавливается путем определения общей щелочности воды до и после ее взаимодействия с уголекислым кальцием.

Определение ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- производится титрованием воды 0.1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина и метилоранжа.

Определение Cl^- производится объемным аргентометрическим методом с применением в качестве индикатора хромата калия.

Определение общей жесткости производится методом, основанным на титровании воды 0.1 н. раствором пальмитата калия. Точность метода 0.2—0.3 мг-экв. суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

Определение магния производится объемным пальмитатным методом, основанным на предварительном осаждении Ca^{2+} в виде оксалата и титровании Mg^{2+} в этом же растворе пальмитатом калия. Погрешность определения колеблется в пределах 3—5% при больших содержаниях магния и порядка 10% при определении малых количеств магния.

В тех случаях, когда производится количественное определение иона Ca^{2+} , содержание магния вычисляется по разности между $\Sigma \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (мг-экв.) и иона Ca^{2+} (в мг-экв.).

Определение небольших количеств кальция производится турбидиметрическим методом по Бутырину. В качестве реактива используется смесь сухих $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ в соотношении 1:2. Точность этого определения Ca^{2+} приемлема для полевого анализа при содержании его до 50 мг/л.

Когда Ca^{2+} содержится в больших количествах, то определение его содержания производится расчетом по разности между экспериментально найденной суммой $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (в мг-экв.) и Mg^{2+} (в мг-экв.).

Определение иона SO_4^{2-} производится при содержании до 20 мг/л турбидиметрическим методом со стандартной мутномерной шкалой. При содержании от 20 до 100 мг/л используется турбидиметрический метод Бутырина. В случае больших содержаний SO_4^{2-} используется пальми-

татный метод, в прописи автора исключаяющий погрешность, имевшую место в прописи Бляхера (титрованный раствор BaCl_2 прибавляется не к новой пробе воды, а в ту же пробу, в которой была предварительно определена жесткость).

Применение пальмитата калия в полевом анализе воды весьма удобно, так как в одном и том же отмеренном объеме воды производится определения ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ и SO_4^{2-} .

Определение NO_3^- выполняется разработанным автором методом, основанным на восстановлении иона NO_3^- до NH_4^+ и последующем его колориметрическом определении с реактивом Несслера.

Метод позволяет определить ион NO_3^- при его содержании от нескольких миллиграммов на литр и до любого большого количества.

2. Полевая лаборатория для анализа воды в пешеходных маршрутах предназначена для рекогносцировочных гидрогеологических работ.

Особенностью лаборатории является ее портативность: размер $10 \times 18 \times 20$ см, вес 1—1.5 кг.

Лаборатория позволяет в течение 15—20 мин. выполнить у водопоточника с помощью экспрессных пробирочно-капельных турбидиметрических и колориметрических методов ориентировочный анализ воды, состоящий из определений: pH, Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^- , NH_4^+ , CO_2 (св.), HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , жесткости.

Количество реактивов в лаборатории рассчитано на выполнение 15—20 анализов, а с запасным комплектом реактивов — для выполнения нескольких сот анализов.

3. Полевая лаборатория для определения быстро изменяющихся компонентов предназначена для количественного определения двуокиси углерода, кислорода, общего количества сероводорода, закисного железа, pH, NO_2^- , NH_4^+ и температуры воды. Размер лаборатории $32 \times 24 \times 15$ см и вес 3—4 кг. К лаборатории прилагается комплект запасных реактивов.

Общее количество сероводорода определяется подометрическим методом, двуокись углерода — титрованием 0.1 н. раствором NaOH , кислород — объемным подометрическим методом, pH — колориметрическим методом в пределах от 5.4 до 8.8 со шкалой стандартных растворов в запаянных пробирках с индикаторами — метилкрасным, бромтимолсиним, крезолкрасным.

Железо двухвалентное определяется титрованием 0.01 н. раствором KMnO_4 .

4. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод предназначена для практического внедрения гидрогеохимического метода поисков нефтяных месторождений путем количественного определения нафтеновых кислот, бора и ионов брома и иода.

Для определения малых количеств нафтеновых кислот сотрудником ВСЕГЕИ Е. П. Муликовской разработан турбидиметрический метод, основанный на свойстве нафтеновых кислот давать в кислом растворе тонкодисперсную муть. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-4}$ нафтеновых кислот в исследуемом объеме.

Для определения брома в полевых условиях разработан метод, основанный на реакции взаимодействия свободного брома с флуоресцеином, в результате которой образуется тетрабромфлуоресцеин, окра-

шенный в красный цвет. Реакция отличается большой чувствительностью, она позволяет открывать $1 \cdot 10^{-5}$ г Br^- в определяемом объеме.

Определение бора основано на колориметрической реакции с кармином (оксипроизводным антрахинона), растворенным в концентрированной H_2SO_4 . Красный цвет кармина, в зависимости от содержания борной кислоты, образующей сложные эфиры, переходит в сиреневый и синий цвета. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-5}$ г HBO_2 в определяемом объеме воды.

Определение ионов нитрата производится колориметрическим методом, позволяющим определить в испытуемом объеме $2,5 \cdot 10^{-5}$ г N^- . Метод основан на экстракции петролейным эфиром, авиабензином или хлороформом элементарного нитрата, образующегося при действии солей азотистой кислоты на подкисленные серной кислотой растворы, содержащие ионы нитрата.

Всесоюзный геологический институт
Ленинград

Н. Ю. СОКОЛОВ и З. И. КУЗНЕЦОВА

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕУСТОЙЧИВЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕПОСРЕДСТВЕННО У ВОДОИСТОЧНИКА ПРИ РЕГИОНАЛЬНЫХ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Одним из серьезных затруднений при гидрохимических исследованиях является большой разрыв во времени между отбором пробы воды и ее анализом, когда содержание растворенных в воде газов и неустойчивых компонентов (железа, азотсодержащих веществ и др.) может неузнаваемо измениться.

Определение растворенных в воде газов и неустойчивых компонентов непосредственно у водисточника может быть выполнено только при наличии походной гидрохимической лаборатории, которая должна обладать портативностью, легкостью и надежностью упаковки оборудования и реактивов. Анализ должен осуществляться просто, быстро и достаточно точно. Для этого нами были предложены методы определения в мало минерализованных водах pH, кислорода, сероводорода, окисного и закисного железа и нитритных ионов при помощи сухих реактивов, применяемых или в порошке, или в виде таблеток.

Замена жидких реактивов сухими не только делает походную лабораторию более портативной и транспортабельной, но и создает большую сохранность и устойчивость реактивов.

РЕКОМЕНДУЕМЫЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

1. Определение pH

В пробирку наливают испытуемую воду до метки 5 мл, добавляют таблетку с универсальным индикатором, пробирку закрывают пробкой и взбалтывают (пустое пространство между пробкой и уровнем жидкости в пробирке должно быть возможно меньшим). Колориметрирование производят сразу после растворения таблетки путем сравнения со шкалой

светофильтров. Интервал определяемой величины рН 4.2—8.0; точность ± 0.1 рН.

Реактив готовится растиранием в агатовой ступке 0.0134 г бромтимолового синего, 0.0034 г метилового красного, 0.0018 г едкого кали и 20.00 г сахарной пудры. Таблетки штампуются весом по 0.1 г.

2. Определение ионов закисного и окисного железа и нитритных ионов

Для определения каждого из указанных ионов в пробирку наливают испытуемую воду до метки 5 мл, добавляют или таблетку с красной кровяной солью (определение Fe^{2+}), или таблетку с роданистым калием (определение Fe^{3+}), или таблетку с реактивом Грисса (определение NO_2^-). При определении закисного и окисного железа перед внесением таблеток прибавляют около 0.2 г кислого сернокислого калия. Колориметрирование производят путем сравнения окрасок растворов с соответствующими стандартными шкалами светофильтров: в случае определения железа — через 2—3 мин., при определении нитритных ионов — через 20—25 мин. после растворения таблеток. Если для последнего определения требуется ускорить выполнение анализа, то пробирку с раствором подогревают до 70—80° и тогда колориметрируют через 4—5 мин. (Для нагревания вместо сухого спирта можно успешно применить аптечные таблетки уротропина.) Интервалы концентраций компонентов, определяемых данными методами, составляют для закисного железа 2—20 мг/л, окисного железа 0.1—3 мг/л, нитрит-иона — 0.01—0.2 мг/л.

Для определения ионов закисного железа в агатовой ступке растирают 1.00 г красной кровяной соли и 9.00 г сахарной пудры, а для нитритных ионов таким же образом растирают 0.01 г альфа-нафтиламина, 0.10 г сульфаниловой кислоты, 0.89 г виннокаменной кислоты и 9.00 г сахарной пудры. Таблетки для того и другого определения штампуются весом по 0.1 г.

Для определения иона окисного железа применяется роданистый калий в количестве 0.1 г на анализ. Ввиду большой гигроскопичности роданистого калия последний штампуются в таблетку между двумя тонкими слоями хлористого калия, общий вес которого в таблетке составляет около 0.05 г.

3. Определение растворенного в воде кислорода

В склянку объемом 20—30 мл (лучше если со стеклянной пробкой) наливают при помощи маленького сифона испытуемую воду. Затем в склянку добавляют около 30 мг едкого натра, около 20 мг иодистого калия и около 50 мг сернокислого марганца. Указанные количества берутся весьма ориентировочно, так как ошибка в весе до 50% на результат определения существенного влияния не оказывает.

Склянку закрывают пробкой таким образом, чтобы в ней не осталось пузырьков воздуха, содержимое склянки перемешивают и дают выделившемуся осадку осесть. После этого добавляют около 0.2 г кислого сернокислого калия и после растворения осадка перемешивают. Переливают часть жидкости в стандартную пробирку и колориметрируют выделившийся иод путем сравнения со шкалой светофильтров. Наиболее рациональна шкала светофильтров, соответствующая содержанию 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14 мг/л O_2 . Точность определения 0.5—1 мг/л.

4. Определение сероводорода

В пробирку наливают при помощи маленького сифона испытуемую воду до метки 5 мл, добавляют около 0.1 г реактива, содержащего пара-амидодиметиланилин, и встряхивают пробирку до растворения реактива. Затем приливают 0.5 мл раствора железоаммиачных квасцов. Содержимое пробирки перемешивают и через 10 мин. колориметрируют путем сравнения со шкалой светофильтров. Шкалу светофильтров целесообразно готовить из эталонов, соответствующих концентраций 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 7, 10 мг/л H_2S .

При содержании сероводорода более 7—10 мг/л рекомендуют фиксировать сероводород при помощи подной зарядки. С этой целью склянку с притертой пробкой объемом 100—120 мл заполняют при помощи сифона испытуемой водой до поверхности склянки. Затем добавляют таблетку подноватокислого калия, смешанного с подистым калием, и кислый серно-кислый калий в количестве около 1 г. Склянку закрывают притертой пробкой и встряхивают до растворения всех реактивов. Избыточный под оттитровывается обычным способом при доставке пробы в стационарную лабораторию.

РЕАКТИВЫ

а) Реактив, содержащий параамидодиметиланилин: 0.125 г пара-амидодиметиланилина растирают в агатовой ступке с 9.875 г сернокислого калия.

б) Раствор железоаммиачных квасцов (6.5 г железоаммиачных квасцов) помещают в мерную колбу или цилиндр емкостью 250 мл и растворяют в 100—150 мл дистиллированной воды; к раствору прибавляют 85 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1.84); после охлаждения доводят водой до метки и перемешивают.

в) Таблетки для подной зарядки (0.417 г подноватокислого калия) растирают в агатовой ступке с 9.582 г подистого калия. Из полученной смеси штампуют таблетки весом по 0.500 г. Одной таблетки достаточно для связывания 10 мг H_2S .

ХРАНЕНИЕ РЕАКТИВОВ

Для походных условий реактивы целесообразно хранить по 10 таблеток или по 1—2 порошка в небольших стеклянных трубочках, закрытых с двух концов пробками, которые без особого труда могут входить внутрь трубочек. Выталкивание из трубочек таблеток или порошков производят деревянной или костяной палочкой, на которой нанесены метки, соответствующие приближенному весу того или иного реактива, который требуется для производства анализа.

КОЛОРИМЕТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ

Как указывалось выше, колориметрирование растворов производится путем сравнения с искусственными эталонами-светофильтрами, которые представляют собой ацетилцеллюлозные пленки окрашенные светопрочными красителями. Определение pH, Fe^{++} , H_2S и O_2 производят путем сравнения окрасок растворов при их рассматривании сбоку, а Fe^{+++} и NO_2^- — при рассматривании сверху. Ввиду того, что колориметрические пробирки подобраны таким образом, что их диаметр в 3 раза меньше,

чем высота, занимаемая 5 мл раствора (соответственно по 13 и 39 мм), то в последнем случае возможно при более высоких содержаниях Fe^{+++} и NO_2^- производить колориметрирование сбоку, а обозначенный на этикетках результат утрачивать.

Само колориметрирование весьма удобно производить в полевом колориметре КПЛ-2 конструкции Г. А. Ланского (см. картотеку ГЕОТЕХСО, №№ 10—54, 1951 г.), выпускаемом в массовом количестве фабрикой «Геологоразведка» Министерства металлургической промышленности для производства ускоренного анализа руд и минералов. Необходимо просить Министерство металлургической промышленности о серийном выпуске гидрохимических наборов пленочных светофильтров к этому колориметру, а также продолжить работу по конструированию и изготовлению еще более портативного колориметра.

Всесоюзный Научно-исследовательский
институт гидрогеологии
и инженерной геологии
Москва

Г. С. КОНОВАЛОВ

К МЕТОДИКЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Стремление исследователей глубже проникнуть в сущность процессов, протекающих в природных водах, сделало определение активности водородных ионов, которую часто не совсем правильно называют концентрацией водородных ионов, неотъемлемой частью всего комплекса исследований. Величина pH характеризует и определяет целый ряд процессов, протекающих в природных водах, например, равновесие слабых кислот, форму нахождения растворенных в воде веществ, определяет биохимические процессы и т. д.

Наиболее чувствительным и точным методом определения величины pH в настоящее время является электрометрическое определение с применением стеклянного электрода. Но, к сожалению, в этом методе применяется дорогая и хрупкая аппаратура, которая часто выходит из строя в условиях экспедиционных работ. Поэтому до сих пор не потерял своего значения наиболее старый и в то же время наиболее простой метод — колориметрическое определение активности водородных ионов.

Этот метод менее чувствителен, чем электрометрический, имеет ряд недостатков, но во многих случаях удовлетворяет исследователей. Колориметрическим методом обычно определяют величину pH с точностью до 0.1, но ряд авторов указывает, что колориметрирование можно производить с точностью до 0.05, а при известном навыке даже до 0.02.

Одним из путей повышения чувствительности метода является увеличение слоя колориметрируемого раствора; этого можно достигнуть применением колориметрических цилиндров с плоскими доньями. При этом, конечно, нужно уменьшать количество добавляемого индикатора по сравнению с горизонтальным колориметрированием. Последнее обстоятельство способствует уменьшению ошибок определения, так как большие количества индикатора могут изменить величину pH в растворах с малой ионной силой, например в пресных водах.

В экспедиционных условиях с успехом проводилось колориметрическое определение рН в цилиндриках высотой 7—8 см, емкостью 10 мл с плоскими доннышками и боковой трубкой для добавления растворов.

При работе в цилиндры, промытые исследуемой водой, приливают индикатор и пипеткой вносят исследуемую воду. Окраску исследуемого раствора сравнивают с набором буферных растворов, приготовленных с интервалом $pH=0.1$.

Описанным способом совершенно свободно определяется рН растворов с точностью 0.05. Если приготовить буферные растворы с интервалом рН через 0.05 и тщательно выверить их с помощью стеклянного электрода, то тогда колориметрически можно определять рН до 0.025.

Изготовление колориметрических цилиндриков облегчается применением клея БФ-2. Техника изготовления цилиндров очень проста. К стеклянной трубке соответствующей длины припаивается боковая трубка, затем концы трубки зашлифовываются и к ним приклеиваются клеем БФ-2 вырезанные стеклянные кружочки.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Повочеркасск

Е. С. БУРКСЕР

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ГРУНТОВ, ГРУНТОВЫХ И АТМОСФЕРНЫХ ВОД ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ В РАЙОНЕ, ПОДЛЕЖАЩЕМ ОРОШЕНИЮ НА ЮГЕ УКРАИНСКОЙ ССР

Для характеристики геохимической обстановки местности, намечавшейся для орошения на юге Украинской ССР с целью установления возможных ее изменений в результате орошения, изучались:

а) химизм почвенного покрова и подстилающих его горных пород до первого водоносного горизонта с целью выяснения в них процессов миграции наиболее подвижных химических элементов;

б) привнос солей через атмосферу;

в) химический состав наземных и грунтовых вод.

Эти исследования проводились наряду с аналогичными исследованиями в районах, орошаемых уже длительное время. В работе принимали участие, кроме докладчика, В. В. Бурксер, О. А. Кульская, Б. Б. Зайдис, Г. Я. Туровский.

При исследовании почв и грунтов основной задачей являлось установление в них количественного содержания минеральных солей.

Для определения состава воднорастворимых солей был применен метод водных вытяжек. Для определения содержания в грунтах солей кальция и магния был применен метод солянокислых вытяжек (0.2 н. раствор HCl) до полного извлечения сульфатов. В солянокислой вытяжке производилось определение ионов кальция, магния и сульфатных ионов. Общее количество воднорастворимого и поглощенного натрия определялось по Гедройцу. В отдельных пробах производилось определение общей емкости поглощения, а также состава поглощенных оснований. Количество поглощенного натрия вычислялось по разности данных определения общего его содержания и данных анализа водной вытяжки.

Расчет состава содержащихся в почвах и грунтах солей производился в виде NaCl , Na_2SO_4 , CaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 .

В отдельных случаях вычисленное содержание карбонатной углекислоты контролировалось весовым определением CO_2 .

Содержание в почвах и грунтах микроэлементов циркония, ванадия, хрома, кобальта, никеля, меди, свинца, серебра, олова и марганца определялось полуколичественно спектрографически. Содержание брома определялось химически количественно.

Для исследования химического состава атмосферных вод и взвешенных в воздухе солей была разработана следующая методика, приспособленная к определению малых количеств определяемых ионов:

- а) ионы хлора определялись объемным меркуриметрическим методом;
- б) сульфатные ионы определялись осаждением в водноспиртовом растворе сернистой кислоты свинца с последующим колориметрическим определением свинца в виде сульфида;
- в) ионы натрия определялись осаждением в виде натрий-магний-уранилацетата с последующим колориметрическим определением урана;
- г) ионы кальция осаждались в виде вольфрамата кальция с последующим колориметрическим определением вольфрама;
- д) ионы магния определялись колориметрически с применением титанового желтого.

Была разработана методика собирания взвешенных в воздухе солей, а также оседающей из воздуха пыли.

Институт геологии
Академии наук СССР
Киев

М. Г. ВАЛЯШКО и А. Н. СОКОЛОВА

МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОЛЯНЫХ ВОД

Для вод соляных, к которым относятся также и рассолы, чрезвычайно существенным является тщательное соблюдение правил отбора пробы ввиду возможности попадания в пробу в момент отбора кристаллов легко-растворимых солей, что не дает возможности в последующем восстановить истинный состав раствора. Весьма существенна правильная документация пробы.

Анализ пробы начинается с ее подготовки, целью которой является переведение пробы в ее начальное состояние. В случае выпадения из рассола в процессе хранения осадка солей последний переводится обратно в раствор или легким нагреванием, или доливкой точного количества воды. Иногда же выпавший осадок анализируется отдельно.

Совершенно обязательно определение плотности воды, что делается грубо еще в поле ареометром, затем в лаборатории пипеткой объемом не менее 25 мл, а в более ответственных анализах — пикнометром.

Обязательным является определение сухого остатка или по Н. Н. Ефремову высушиванием с содой при 180° , или, что более удобно, с NaF по И. В. Тананаеву. Для вод соляных весьма заманчиво определение воды титрованием реактивом Фишера (акваметрия).

Определение главных ионов производится обычно следующим образом. Ионы HCO_3^- определяются титрованием с метилоранжем в водах

сульфатного и хлоридного типов. В водах карбонатного типа (содовых) производится определение ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- по Винклеру. Одного определения ионов HCO_3^- недостаточно.

Ионы SO_4^{2-} определяются весовым способом в виде BaSO_4 . Объемные методы еще не вполне удовлетворяют требованиям. Наиболее приемлем метод осаждения SO_4^{2-} избытком титрованного раствора BaCl_2 , осаждения избытка Ba^{2+} титрованным раствором хромата с последующим оттитровыванием избытка хромата похроматически.

Ионы хлора определяются или аргентометрически по Мору, или весовым путем в виде AgCl , или же меркурометрически. Последний метод употребляется в различных вариантах, отличающихся между собой индикаторами конца титрования.

Главные катионы определяются следующим образом: ионы Ca — весовым путем в виде CaO , что менее удобно и точно, или же в виде CaSO_4 , или CaC_2O_4 . Широко применяется объемный метод титрования перманганатом, дающий хорошие результаты. Нередки случаи необходимости определения небольших количеств ионов Ca^{2+} при одновременном присутствии большого избытка ионов Mg^{2+} . В этом случае производят двойное переосаждение оксалата кальция, а лучше всего отделять Ca в виде сульфата по П. А. Каннискому и Е. М. Губаревой.

Ионы магния определяются большей частью по разности эквивалентов между суммами анионов и катионов.

Хорошие результаты дает цинк-ураниловый метод, но он мало распространен ввиду дефицитности реактива. Ближайшей задачей является разработка удобного и точного метода определения ионов Na^+ .

Ионы калия определяются или в виде хлората калия, или в виде динитриламмината калия. Первый метод удобен для рассолов хлоридного типа, не содержащих сульфатов, так как последние мешают определению. Последний метод дает прекрасные результаты и весьма удобен в том случае, когда содержание натрия лишь немного превышает содержание K^+ . В последнем случае рекомендуется пользоваться осаждением калия в виде кобальт-нитрита как методом отделения от Na . После разрушения осадка и отделения окиси кобальта калий в растворе определяется динитриламминатным методом. В последнее время опубликован метод определения калия с тетрафенил-бор-натрием, дающим с калием весьма мало растворимый осадок, обладающий благоприятными аналитическими свойствами. Нами этот метод еще не испытан.

Определения перечисленных главных ионов далеко не достаточно для характеристики состава соляных вод. Весьма существенно определение в этих водах так называемых микроэлементов и в первую очередь B , Br , F , а также Li , Rb , Cs и тяжелых металлов. Следует напомнить, что для некоторых из этих элементов соляные воды являются главным промышленным сырьем, из которого производится добыча этих элементов. Поэтому разработка точных и удобных методов определения этих элементов весьма существенна для решения ряда вопросов и характеристики соляных вод.

Ионы брома определяются похроматически, окислением бромидов гипохлоритом до бромата с разрушением избытка ClO^- добавлением муравьинокислого натрия. При этом определяются и ионы иода. Последние должны быть определены отдельно и их содержание вычтено из содержания ионов брома. Прочие методы, требующие предварительного отделения брома отгонкой, не могут быть рекомендованы, как менее точные.

Ионы иода определяются окислением нитритом до элементарного иода с экстракцией последнего хлороформом и титрованием тиосульфатом

натрия. По Л. А. Селиванову, возможно определение содержания ионов подата одновременно с определением ионов брома, основанное на различной скорости реакции подата и бромата ионов с подидом.

Бор обычно определяется объемным методом — титрованием в присутствии маннита или инвертного сахара раствором NaOH. Для малых количеств бора весьма удобен колориметрический метод определения бора с карминсерной кислотой.

Ионы фтора определяются колориметрически с цирконизарином в качестве индикатора. Весьма существенно при приготовлении стандартов создание в них тех же отношений $Cl' : SO_4$, какие имеются и в испытуемых водах.

Ионы лития, рубидия и цезия наиболее удобно и просто определять спектроскопически по методу твердого градуированного графика. Точность определения 10—15% от определяемой величины.

Тяжелые металлы могут быть определены также спектроскопически или же колориметрически после предварительной экстракции их дитизном при различных pH. Определение последних представляет не только чисто научный интерес, но и имеет в ряде случаев и практическое значение. Так, например, на одном из заводов, работающих на природных ресурсах, как исходном сырье, перекись марганца забивает всю аппаратуру, и периодически приходится останавливать производство для ее очистки.

Всесоюзный Институт галургии
Ленинград

Б. А. СКОПНИЦЕВ и Л. Н. КРЫЛОВА

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА — ВОДНОГО ГУМУСА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ

Известно, что для определенной группы растворенного органического вещества поверхностных вод, а именно для водного гумуса почвенного, растительного и торфяного происхождения, свойственна желто-коричневая окраска различной интенсивности.

Представляет научное и практическое значение:

- 1) исследование поглощения света в видимой части спектра окрашенными соединениями водного гумуса;
- 2) оценка визуального метода определения цветности воды путем сопоставления с результатами спектрофотометрических измерений;
- 3) установление связи между содержанием в воде группы окрашенных органических соединений и общим содержанием водного гумуса;
- 4) установление доли участия группы окрашенных органических соединений водного гумуса по отношению к общему его количеству, что важно для познания природы органического вещества вод.

Соответствующие исследования проведены на 44 образцах различных вод озер, водохранилищ и рек Европейской части Советского Союза. В этих водах определялись: цветность, коэффициент поглощения света, органический углерод, перманганатная окисляемость в кислой среде. Спектрофотометрические измерения проводились в фильтрованных водах в фотометре типа Пульфриха.

Проведенные измерения показали, что во всех случаях интенсивность поглощения в окрашенных водах возрастала с уменьшением длины волны,

наибольшее поглощение было в фиолетовой части спектра ($\lambda=436 \text{ м}\mu$); в красной части спектра проходимость света (в 25-сантиметровой трубке) практически не отличалась от таковой в дистиллированной воде.

Проведенное на разных водах сопоставление цветности воды и значения коэффициента ослабления света в фиолетовой части спектра ($K_{\text{ф}}^{436}$) указывает на существование линейной зависимости двух этих характеристик. Таким образом, визуальное определение цветности достаточно правильно отображает содержание в воде окрашенных гуминовых соединений. В то же время исследования показали, что нет линейной зависимости между содержанием в исследованных водах органического углерода, а также и кислорода окисляемости, с одной стороны, и коэффициентом поглощения света в фиолетовой части спектра (а также и цветностью), с другой. Оказалось, что с увеличением общего содержания в воде органического вещества оптическая плотность воды (ее цветность) возрастала больше. Это указывает на то, что с увеличением содержания в поверхностных водах органического вещества возрастает доля участия группы окрашенных органических соединений. В данном случае особенно показательно сопоставление отношений $\frac{K_{\text{ф}}^{436}}{C_{\text{органич.}}}$ и $\frac{K_{\text{ф}}^{436}}{O_2 \text{ окисляем.}}$; в исследованных нами водах величины данных отношений менялись от 0.04 до 0.80. Наименьшие величины отношения были найдены в мало окрашенных водах, содержащих относительно небольшое количество органического вещества, наибольшие величины — в сильно окрашенных водах с большим содержанием органического вещества, т. е. в тех водах, где значительно участие болотно-торфяных вод. Аналогичная зависимость была найдена и для отношений $\frac{\text{цветность}}{C_{\text{органич.}}}$ и $\frac{\text{цветность}}{O_2 \text{ окисляем.}}$, что и подтверждает справедливость сделанных нами в 1949 г. выводов для вод североамериканских озер.

Таким образом, эти исследования показали, что определение цветности воды не может дать правильного представления об общем содержании органического вещества в поверхностных водах. В то же время оптические исследования, проводимые параллельно с определением общего содержания органического вещества, являются весьма эффективными при выяснении природы и происхождения водного гумуса.

Сопоставление отношения $\frac{K_{\text{ф}}^{436}}{C_{\text{органич.}}}$ в исследованных нами водах и в разных группах гуминовых кислот подтверждает справедливость утверждения, что преобладающей составной частью водного гумуса терригенного происхождения являются фульвокислоты.

Морской гидрофизический институт
Академии Наук СССР
г. Люблино

П. А. КРЮКОВ, М. М. ШУЛЬЦ и В. Э. ГОРЕМЫКИН О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С НАТРИЕВОЙ ФУНКЦИЕЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОД

При анализе вод значительные трудности связаны с определением концентрации ионов натрия. В подавляющем большинстве случаев вычисляется сумма концентраций ионов натрия и калия по разности между суммами определяемых анионов и катионов.

Вместе с тем ионы натрия являются столь важной составной частью природных вод, что остро ощущается потребность в прямых и быстрых методах определения их концентрации. Поэтому может представлять интерес предварительное рассмотрение новой возможности определения концентрации ионов натрия с помощью специальных стеклянных электродов.

Известно, что стеклянные электроды, применяемые для измерения активности водородных ионов, дают в сильно щелочной области отклонение от водородной функции и что их потенциал в этой области зависит от концентрации ионов щелочных металлов.

Однако только недавно М. М. Шульцем [1] было экспериментально доказано, что стекла определенного состава обладают строгой натриевой функцией не только в щелочной, но и в умеренно кислой области. Потенциал электродов из этих стекол так же зависит от активности ионов натрия в растворе, как потенциал обычных стеклянных электродов зависит от активности ионов водорода. Найдено было также, что посторонние катионы в концентрациях, превышающих до известного предела концентрацию ионов натрия, не влияют на потенциал стеклянного элект-

Таблица 1

Состав стекол, обладающих натриевой функцией

Стекла	Молекулярные проценты				
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
Da	75.0	11.0	3	11.0	—
Du	61.5	—	11.0	24.0	3.0
№ 59	75.0	10.7	3.3	11.0	—
№ 8	71	11.0	3	15	—
№ 11	61	11.0	3	25	—
№ 14	56	9.0	5	30	—

рода. Так, электроды, приготовленные из стекла «Da», не дают отклонения от натриевой функции, пока отношение концентраций ионов натрия и калия превышает 1 : 5, а ионов натрия и бария — 1 : 50. Было также найдено, что анионы (Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻) не оказывают специфического влияния на потенциал стеклянного натриевого электрода.

Ассортимент стекол, пригодных для изготовления электродов, обладающих натриевой функцией, повидимому, довольно широк.

В табл. 1 представлен состав некоторых из стекол, испытанных нами; одно из них — обычное термометрическое стекло № 59 завода «Дружная Горка». Стекла с повышенным содержанием окиси натрия имеют преимущество в том отношении, что изготовленные из них электроды имеют меньшее сопротивление (до 0.5 мΩ для стекла № 14), благодаря чему облегчается измерение их потенциалов.

Техника изготовления стеклянных электродов с натриевой функцией не отличается от техники изготовления электродов с водородной функцией [2]. Электроды изготавливаются в виде небольших шариков диаметром около 8 мм на конце трубки, причем или весь электрод делается из электродного стекла, или же горлышко делается из неэлектродного стекла (ВД-1), и только активная часть (шарик) — из электродного.

Внутри электроды заполняются раствором хлористого натрия любой концентрации, например 0.1 н. В качестве внутреннего вспомогательного полуэлемента может служить хлоросеребряный электрод.

Для измерения электродвижущей силы (э. д. с.) не использовались потенциометрические установки с электрометрическими лампами или «жесудами». При применении потенциометра ППТВ-1 и зеркального гальванометра М-21 в цепи усилителя чувствительность установки соответствует 0.1 мв.

Электроды калибруются по растворам хлористого натрия с известной концентрацией. Для нахождения активности хлористого натрия удобно пользоваться растворами, концентрация которых выражается в моляльностях, так как для таких растворов имеются табличные данные коэффициентов активности.

Ячейка для измерений была сконструирована таким образом, что было возможно производить измерение э. д. с. стеклянного электрода против хлоросеребряного безжидкостного соединения, а также потенциалов стеклянного и хлоросеребряного электродов против насыщенного каломельного полуэлемента. Электролитический контакт исследуемого раствора с насыщенным раствором хлористого калия осуществляется через шлиф.

Следует отметить, что электроды с натривой функцией более воспроизводимы, чем электроды с водородной функцией. Различные электроды, даже изготовленные из стекол разного состава, дают в одном и том же растворе потенциалы, отличающиеся не более чем на 1—2 мв (табл. 2).

Изменение потенциалов электродов во времени незначительно: при повторном калибровании их потенциалы колеблются в пределах

± 1 мв в течение нескольких месяцев. Наклон прямой для пары «натриевый стеклянный электрод—хлоросеребряный электрод» очень близок к теоретическому (115 мв при изменении логарифма активности на единицу), и точки совпадают с прямой в пределах 0.1—0.2 мв.

Все это подтверждает наличие строгой натривой функции у стеклянных электродов, но не решает еще полностью вопроса о возможности их применения для аналитических целей.

Дело прежде всего в том, что измерения э. д. с. гальванических ячеек позволяют термодинамически строго найти произведение или соотношение активностей ионов в растворе. Так, из измерений э. д. с. ячейки, составленной из натриевого стеклянного и хлоросеребряного электродов, может быть найдено произведение активностей ионов натрия и хлора. Из измерений потенциала натриевого стеклянного электрода против каломельного активностей ионов натрия не может быть строго найдена вследствие наличия диффузионного потенциала, значение которого строго не может быть определено. Однако, по видимому, практически возможно определять активность ионов натрия с той же степенью достоверности, с какой определяется активность ионов водорода, элиминируя значения диффузионного потенциала с помощью мостика из насыщенного раствора хлористого калия. В пользу этого говорят следующие обстоятельства.

Таблица 2

Значение э. д. с. цепи для стеклянных электродов, приготовленных из различных сортов стекла

Концентрация NaCl (в моляльностях)	Э. д. с. цепи Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl (нас.) NaCl (в мв)		
	стекло		
	№ 11	№ 8	Du
1	+99.9	+98.6	+101.1
0.1	+43.0	+43.5	+ 43.9
0.01	— 9.6	— 9.0	— 8.8
0.001	—63.7	—62.9	— 62.7

Калибрационные кривые для пар «натриевый стеклянный электрод—каломельный полуэлемент» и «хлоросеребряный электрод—каломельный полуэлемент» дают прямолинейную зависимость в широком интервале концентраций, и только в растворе моляльной концентрации наблюдается некоторое отклонение. Повидимому, величина диффузионного потенциала начинает сказываться только в концентрированных растворах хлористого натрия, где она определяется уже не только хлористым каломелем, но и хлористым натрием. Поэтому при не очень высоких концентрациях, повидимому, можно пренебречь величиной диффузионного потенциала и для ячеек, включающих жидкостное соединение с хлористым каломелем.

Возможность измерения активности ионов натрия связана еще с тем затруднением, что мы знаем только средние значения активностей ионов в растворах хлористого натрия. Однако то обстоятельство, что прямые калибрования натриевых стеклянных и хлоросеребряных электродов против каломельного полуэлемента имеют очень близкий наклон, делает вероятным предположение о равенстве или близости значений активностей ионов натрия и хлора. Поэтому можно допустить в первом приближении равенство между средней активностью хлористого натрия и активностью ионов натрия, а также возможность измерения активности в отдельности ионов натрия с помощью ячейки из стеклянного электрода с натриевой функцией и каломельного полуэлемента.

Измерение активности ионов натрия в водах может представить большой, но самостоятельный интерес. В обычной же аналитической практике принято определять концентрации ионов.

Для перехода от активности к концентрации необходимо знать коэффициенты активности ионов, значения которых в растворах сложного состава не всегда могут быть вычислены с достаточной точностью. Нами ведется исследование в этом направлении, а также выясняется возможность элиминирования экспериментальным путем разницы в коэффициентах активности в испытуемом и стандартных растворах посредством добавки посторонних электролитов.

Однако на первом этапе мы сочли необходимым установить, с какой точностью может быть определена концентрация ионов натрия в природных водах, если при калибровании стеклянных электродов вместо активностей пользоваться концентрациями. При этом делается допущение относительно равенства коэффициентов активности ионов натрия в испытуемом и стандартных растворах. Результаты калибрования электродов, отнесенные к логарифмам концентраций растворов хлористого натрия, также представляют собой прямые линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

В табл. 3 приведены результаты определений концентрации ионов натрия объемным диик-урациловым методом и значения концентраций, вычисленные из измерений с помощью натриевого стеклянного электрода для природных вод.

В подавляющем большинстве случаев ошибка определения концентрации ионов натрия с помощью стеклянного натриевого электрода по сравнению с аналитическими определениями не превышает 7.1%, что является обнадеживающим результатом. Только в двух пробах (№№ 9 и 10) измерения со стеклянным электродом дали результаты, резко отличные от аналитических. Эти пробы характеризуются малой концентрацией ионов натрия и значительным превышением суммы кальция и магния над содержанием натрия. Проба № 10 характеризуется, кроме того, очень

Таблица 3

Результаты определения концентрации ионов натрия в природных водах

№№ проб	Наименование пробы	Сумма катионов (в мг-экв.)	Концентрация Na (в мг-экв.)		Разница (в %)	Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺	Na ⁺	рН
			аналитическая	по стеклянному электроду				
1	Горный раствор в основании Куйбышевской ГЭС	287.1	107.0	107.0	0.0	1.7	7.06	
2		425.7	217.0	204.0	-6.0	0.9	6.69	
3		477.3	263.0	269.0	+1.1	0.8	6.48	
4	Грунтовый раствор озера Севан	67.8	19.1	18.2	+4.7	2.5	8.45	
5		57.7	19.6	19.1	-2.5	2.0	8.50	
6		81.3	5.6	5.5	-1.8	4.6	7.03	
7		142.1	90.6	85.1	-6.1	0.6	8.58	
8		41.8	24.2	24.6	+1.6	0.7	8.39	
9		47.1	0.24	1.2	+100	195.0	7.52	
10		58.3	1.5	28.8	+1800	37.8	8.38	
11	Вода из чили (Туркмения)	13.8	11.5	11.2*	-2.6	0.2	7.55	
12	Вода из лужи на такыре	4.4	2.8	3.0*	+7.1	0.6	8.82	
13	Река Аджи-Дере	58.2	37.0	31.7*	-6.1	0.6	8.89	

низким значением рН. В этих условиях натриевая функция стеклянных электродов, очевидно, нарушается, и это обстоятельство несколько ограничивает возможность применения описанной методики и требует дальнейшей ее разработки.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Шульц. Исследование натриевой функции стеклянных электродов. Автореф. дисс. Л., 1951.
2. И. А. Крюков и В. Г. Сочеванов. Гидрохимические материалы, т. 22, стр. 96.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

Д. И. ЭРИСТАВИ

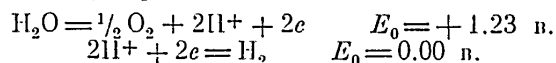
ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ В ГИДРОХИМИИ

В земной коре встречается много элементов, которые характеризуются различной степенью окисления. Так, например, сера встречается в виде двухвалентного отрицательного иона (степень окисления -2), элементарной серы (степень окисления 0), в виде соединений нестивалентной серы (степень окисления +6), азот (-3, 0, 5), мышьяк (0, 3, 5), железо (0, 2, 3), марганец (2, 3, 4), медь (-1.5) [1].

В гидрохимии до сих пор при изучении окислительно-восстановительных систем используются нормальные окислительные потенциалы. Эти величины могут иметь лишь ориентировочное значение, так как химические реакции в природных водах протекают в сложных системах.

* Измерения производились в полевых условиях.

Нужно рассмотреть те факторы, которые обуславливают интенсивность окислительно-восстановительных процессов. В естественных условиях пределы редокс-потенциалов ограничены. Ввиду того, что реакции, имеющие значение в гидрохимии, протекают в земной коре в водных растворах, потенциалы двух реакций



в значительной степени определяют и ограничивают характер редокс-процессов в естественных условиях.

Окисленная форма любой пары веществ с потенциалом, более высоким, чем в первой реакции, теоретически должна разложить воду с выделением кислорода и, следовательно, не может образоваться в водном растворе. Восстановленная форма с более низким потенциалом, чем во второй реакции, теоретически тоже разложит воду и выделит водород, а поэтому тоже не может возникнуть в водном растворе.

В обеих этих реакциях участие принимают водородные ионы. Таким образом, потенциалы реакций в значительной степени должны зависеть от изменения концентрации водородных ионов. В шкале редокс-потенциалов значения E_0 даны для концентрации ионов водорода, равной единице, т. е. для $\text{pH} = 0$, и потенциалы убывают (при 25°) на 0.06 при возрастании pH на единицу. Если природная вода имеет pH 8, то потенциал первой реакции должен равняться +0.75 в, а для второй — 0.48 в. На шкале потенциалов это даст участок, равный 1.23 в, тогда как вся шкала имеет интервал около 6 в. Исходя из этого, можно заключить, что незначительное число окислительно-восстановительных реакций может протекать в естественных условиях.

К сожалению, измерений редокс-потенциалов в природных условиях произведено очень мало. В. М. Левченко [1] произвел измерения величины редокс-потенциалов мацестинских вод и получил значения в пределах от —0.185 до —0.145 в. Значения pH изменялись от 6.57 до 6.84. К. А. Овсянникова [2] измерила редокс-потенциал рапы Сакского озера и нашла величины в пределах от +0.240 до 0.382 в. при измерениях pH в пределах от 7.55 до 7.89. Д. И. Эристави и Китуашвили измерили редокс-потенциал тбилисских термальных минеральных вод различных источников означенного месторождения и нашли величины от —0.077 до +0.368 в. При этом pH этих вод колеблется от 7.30 до 8.95. Прокофьева исследовала ахтальскую лечебную грязь и ее вытяжку (рапу). Редокс-потенциал лечебной грязи равен —0.063 в, pH 7.21; редокс-потенциал рапы равен +0.326 в, pH 8.18. П. А. Крюков [3] исследовал группу кавказских минеральных вод. Для исследованных вод редокс-потенциалы обнимают широкую область от —0.081 до +0.330 в. При этом pH этих вод колеблется от 5.84 до 6.82. Означенные данные хорошо укладываются в пределы, предсказанные теорией.

Измерение редокс-потенциалов природных вод (в особенности минеральных) — непременное условие для выяснения физико-химической природы минеральной воды того или иного месторождения.

Так как при измерениях pH минеральной воды электрометрическим методом употребляемая установка легко может быть применена для измерений редокс-потенциалов, можно рекомендовать работающим при измерениях pH минеральной воды проводить также измерение редокс-потенциалов.

В этом отношении особый интерес вызывают сероводородные воды, так как в этих водах окислительно-восстановительные процессы обуслов-

ливаются наличием сероводорода как восстановителя. Как выясняется, редокс-потенциал находится в функциональной зависимости от концентрации окисленной и восстановленной формы серы. С увеличением концентрации свободного сероводорода в воде положительное значение редокс-потенциала уменьшается. В сероводородных минеральных водах величина редокс-потенциала характеризует и выявляет количественную разницу концентрации различной степени валентности серы.

Немалый интерес представляют с точки зрения измерений редокс-потенциалов железосодержащие углекислые минеральные воды, так как растворение, перенос и выделение элемента, который характеризуется двумя стадиями окисления, очень сильно зависят от редокс-потенциала среды.

Углекислогидрокарбонатные минеральные воды типа Боржом, как правило, не содержат в своем составе кислорода, т. е. элемента, который фактически обуславливает и контролирует окислительный процесс в водах. По этой причине в минеральных водах означенного типа железо находится в виде двухвалентного иона в концентрации, обычно не превышающей 15 мг/л. Величина рН для этих вод колеблется в пределах 6.6—6.8.

Из приведенных источников свежевзятая вода совершенно прозрачна и, как правило, газифицирует. При стоянии на воздухе, вследствие нарушения газового режима — десорбции углекислоты и абсорбции кислорода, двухвалентное железо переходит в трехвалентное состояние и постепенно выпадает в осадок. Как показали опыты, рН углекислой минеральной воды при этом повышается и достигает величин 7.2—7.4. При этих значениях рН происходит полное выпадение осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Таким образом, основной причиной процесса осадковыведения в углекислых минеральных водах является нарушение карбонатно-гидрокарбонатного равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Левченко. Окислительно-восстановительные процессы в мацестинских водах. Гидрохим. материалы, 1947, т. 13, стр. 229.
2. К. А. Овсянникова. Окислительно-восстановительный потенциал и рН рапы и грязи Сакского озера. Гидрохим. материалы, 1951, т. 19, стр. 43.
3. П. А. Крюков. Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы кавказских минеральных вод. Гидрохим. материалы, 1948, т. 14, стр. 161.

Грузинский политехнический институт
Тбилиси

П. А. КРЮКОВ

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ПРИМЕНЕНИИ К АНАЛИЗУ ВОД

В развитии кондуктометрических методов анализа вод существенную роль играют вопросы методики измерения электропроводности.*

В зависимости от целей и условий применения кондуктометрических методов анализа предъявляются различные требования к измерительной аппаратуре. Наряду с прецизионной аппаратурой для измерений в лабо-

* См. об этом подробно в нашей статье, напечатанной в «Гидрохимических материалах», т. 22, стр. 104.

ракторных условиях требуются более простые и менее точные приборы для исследований в полевых условиях. Для исследований в лабораторных условиях предлагается установка со звуковым генератором, усилителем и катодным осциллографом, дающая точность измерения порядка 0.01%.

Предлагаются более простые установки для полевых исследований, также построенные на ламповых схемах. Описывается конструкция сосудов для измерения электропроводности, в том числе микрососуды и усовершенствованные сосуды для кондуктометрического титрования.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

И. И. ВОРОБЬЕВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КАК ОДИН ИЗ ФАКТОРОВ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕСТЕСТВЕННЫХ ВОД В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

В настоящее время проводится громадное количество анализов вод и водных вытяжек почв и грунтов. Это требует быстрых темпов в их проведении, а в связи с этим и изыскания соответствующих быстрых методов.

Неоднократные предложения использовать данные электропроводности при анализе естественных вод и водных вытяжек, в частности для определения сухого остатка, не получили широкого применения, так как у различных исследователей значение переводных коэффициентов для различных вод колебалось от 5 до 35%. Что же касается применения электропроводности к определению каких-либо ингредиентов химического состава воды, то, насколько нам известно, в этом направлении почти нет работ.

Сложность использования данных электропроводности, хотя бы в части определения сухого остатка, зависит от многих причин, в том числе от различия эквивалентных электропроводностей растворов солей, от изменения эквивалентной электропроводности этих солей в связи с изменением концентрации, от различного количественного содержания солей в водах различных классов и т. д. В связи с этим не представляется возможным найти какой-либо общий переводной коэффициент от электропроводности к сухому остатку для вод различных классов.

В одной из своих предыдущих работ [1] мы предложили быстрый способ определения сухого остатка по электропроводности без применения переводных коэффициентов путем графического сопоставления электропроводности исследуемой воды с электропроводностью эталона. Однако этот метод требовал применения разных эталонов для вод различных типов, что значительно усложняло и ограничивало использование этого метода. Дальнейшие наши работы были направлены на изыскание метода, применимого к исследованию широкой области естественных вод не только в части определения общей минерализации воды, но и отдельных ингредиентов почного состава.

Так как для растворов электролитов средней и большой концентрации пока еще нет теории электропроводности, то с целью выявления за-

зависимости между эквивалентными электропроводностями растворов отдельных солей, входящих в состав естественных вод, и эквивалентной электропроводностью раствора смеси этих солей мы произвели измерения электропроводности смесей из различных сочетаний отдельных солей.

Этим измерениями мы хотели найти способ определения расчетным путем эквивалентной электропроводности смесей солей (входящих в состав естественных вод) по эквивалентным электропроводностям отдельных составляющих смеси солей. С некоторым приближением эти условия были найдены.

Сравнение результатов измерения удельного сопротивления растворов двойных и тройных смесей различных комбинаций из солей NaCl , KCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ с вычисленным удельным сопротивлением для тех же смесей дали хорошие совпадения. Только для комбинации $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ и $\text{NaCl} + \text{CaSO}_4$ эта разница доходит до 4%. Те же самые опыты были проведены на большом числе естественных вод. Эти опыты показали, что среднее значение эквивалентной электропроводности солевого состава воды, вычисленное на основании данных анализа по принятому нами способу со значительной точностью совпадает с результатами измерения. В редких случаях (2—3 из 30) наблюдалось отклонение в 2.5—4%.

Так как расчет производился исходя из предположения, что в смеси солей эквивалентная электропроводность каждой отдельной соли определяется не собственной концентрацией соли в смеси, а общей концентрацией всех солей смеси, то, следовательно, совпадение расчетных данных с измерениями в той или иной мере подтверждает наши предположения.

Эти предположения основывались в известной мере на правиле Льюиса и Рандалла, согласно которому для разбавленных растворов коэффициент активности данного сильного электролита будет один и тот же во всех растворах той же ионной силы, т. е. коэффициент активности данного электролита в смеси электролитов есть функция концентрации всех присутствующих электролитов.

Полученная возможность расчетным путем по данным химического анализа и общему содержанию солей определять электропроводность естественной воды явилась первым шагом в разрешении и обратной задачи, т. е. определении содержания ионов по электропроводности.

Так как разница значений эквивалентной электропроводности различных солей и изменение этих значений от изменения концентраций исключает применение каких-либо общих коэффициентов, то требуется искаание новых путей.

В результате проведенных работ по измерению электропроводности растворов смесей различных электролитов, исследованию самых разнообразных естественных вод химическим путем и по электропроводности, а также теоретическим изысканиям нами найдены условия для определения общего числа миллиграмм-эквивалентов солей в воде по электропроводности путем сопоставления данных электропроводности с содержанием гидрокарбонатов и хлоридов при помощи специально составленной номограммы, учитывающей изменение эквивалентной электропроводности от состава, концентрации и процентного содержания солей. Номограмма учитывает всевозможные варианты содержания основных солей в естественных водах, так как для ее построения были вычислены значения эквивалентных электропроводностей для смесей солей, составляющих ионную часть вод (хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов), в различных

процентных соотношениях от 0 до 100% и в концентрациях от 1 до 10 мг-экв./л. *

При проведении расчетов эквивалентной электропроводности для составления номограммы были сделаны некоторые допущения. В том числе было принято, что в естественных водах (исключая минеральные) содержание ионов K^+ не превышает 10% от содержания ионов Na^+ . Эти допущения не явились источником больших отклонений. Средний процент расхождения в определении миллиграмм-эквивалентов солей химическим анализом и по электропроводности из большого числа проб не превышал $\pm 2\%$. Были редкие случаи отдельных расхождений 3.5—4.5% (главным образом у сульфатных вод).

Исследованию подвергались колодезные, прудовые, озерные, речные воды, весьма различные по соотношению и концентрации ионов.

Паряду с определением общего числа миллиграмм-эквивалентов этот способ дает и приближенное содержание солей по разности между общим содержанием миллиграмм-эквивалентов и суммой миллиграмм-эквивалентов хлоридов и гидрокарбонатов.

Подробное описание построения номограммы, методики исследования и т. д. дано в работе [2].

В результате сопоставления величин изменения эквивалентной электропроводности различных солей при разведении можно видеть, что для $CaSO_4$ и $MgSO_4$ эти изменения значительно больше, чем для других солей. Так, например, изменение эквивалентной электропроводности при разведении в 2 раза (при 18°) в интервале концентраций 20—5 мг-экв. для $CaSO_4$ составляет от 13.5 до 9.5%, для Na_2SO_4 от 5.5 до 3%, для $Ca(HCO_3)_2$ от 7.5 до 4.2%, а для $NaCl$ — всего лишь от 2.4 до 1.3%.

Были построены кривые изменений эквивалентной электропроводности ряда солей при разведении для различных начальных концентраций.

Казалось бы, что путем соответствующих вычислений, зная состав солей в смеси, можно определить, насколько изменится значение эквивалентной электропроводности данного раствора при разведении. Проведенные с этой целью указанным способом измерения искусственных смесей и ряда естественных вод в большинстве случаев дали значительные совпадения с расчетными данными.

Следовательно, имеется возможность путем двукратного измерения электропроводности исследуемой воды без разведения и с разведением в 2 раза (с учетом начальной концентрации), при сопоставлении с общим содержанием миллиграмм-эквивалентов солей и числом миллиграмм-эквивалентов хлоридов и гидрокарбонатов, получить представление о содержании миллиграмм-эквивалентов кальция и магния (т. е. получить представление о титре вод).

Таким образом, данные электропроводности в сочетании с простыми определениями Cl^- и HCO_3^- дают возможность сравнительно точно определить общее содержание миллиграмм-эквивалентов солей, затем содержание иона SO_4^{2-} , а затем и приближенное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а следовательно, и Na^+ .

Отсюда также появляется возможность вычислить (приближенно) ионную силу воды.

Для измерения электропроводности воды в полевых условиях разработан простой прибор без применения внешних источников тока. В ос-

* Более концентрированные воды соответственно разводились дистиллированной водой.

нову построения прибора был положен принцип измерения электропроводности электролитов по разности внутренних сопротивлений элементов^[3], который почти полностью исключал влияние поляризации на точность измерения. Это дало возможность получать воспроизводимые результаты (с отклонением не более $\pm 0.2-0.3\%$), не зависящие от типа и э. д. с. электродной пары, от положения электродов и состояния их поверхностей, от уровня жесткости и других факторов, обуславливающих неточность в ранее предложенных простых приборах для измерения электропроводности.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Водоснабжение и сантехника, № 9, 1939
2. Гидрохимические материалы, т. 21, 1953.
3. Аналитическая химия, № 2, 1948.

Саратовский автодорожный
институт

Ю. С. ШИДЛОВСКАЯ-ОВЧИННИКОВА

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ
ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Содержание различных форм железа в природных водах можно изобразить следующей схемой:

$$Fe_{\text{общ.}} = (Fe^{2+} + Fe^{3+}) + \underset{\text{Железо растворенное}}{Fe_{\text{своб.}}} + Fe_{\text{взвеш.}}$$

В результате проведенной нами работы по раздельному определению форм Fe получены следующие, имеющие практическую ценность, результаты.

Разработан более совершенный способ стабилизации существующего в природной воде динамического равновесия форм железа, при pH 4, что достигается добавлением 3—5 мл ацетатного буферного раствора на каждые 100 мл воды. Буферный раствор представляет собой смесь равных объемов 1 н. раствора уксуснокислого натрия и 5.5 н. раствора уксусной кислоты.

Разработана методика количественного определения различных форм железа, встречающихся в природных водах, пригодная для работы в полевых условиях.

1. Содержание полного закисного железа определяется колориметрическим методом с реактивом α - α' -дипиридил, который при pH 4 даст с Fe^{2+} красное окрашивание (0.5% раствор α - α' -дипиридила готовится растворением соответствующего количества реактива в 0.001 н. растворе соляной кислоты). Реактив добавляется в количестве 0.1 мл на 10 мл исследуемой воды. Сравнение окрасок производится через 30—40 мин. Чувствительность метода составляла при нашей работе $0.5 \gamma Fe^{2+}/10 \text{ мл}$.

2. Содержание полного окисного железа определяется колориметрическим методом реактивом сульфосалициловой кислотой, которая при pH 4 даст с Fe^{3+} красно-фиолетовую окраску. Раствор сульфосалициловой кислоты (10%/о) добавляется в количестве 1 мл к 10 мл

испытываемой воды. Сравнение окрасок производится через 20—30 мин. Чувствительность составляет $1 \gamma \text{ Fe}^{3+}/10 \text{ мл}$.

Колориметрические определения производятся методом шкалы в объеме 10 мл в плоскодонных пробирках бесцветного стекла с притертыми пробками. Относительная точность определений $\pm 10\%$. В случае вод, имеющих большую цветность, колориметрирование делается с компенсацией цветности, по принципу компаратора. Рабочие стандартные растворы для колориметрирования Fe^{2+} и Fe^{3+} готовятся из основных стандартных растворов соответственным их разбавлением ацетатной смесью, состоящей из 95 мл дистиллированной воды и 5 мл ацетатного буферного раствора, что обуславливает $\text{pH} = 3-4$ полученных растворов.

Устойчивость окраски ферродипиридинового комплекса делает возможным приготовление походных шкал из стандартных растворов закисного железа с добавлением к ним раствора $\alpha-\alpha'$ -дипиридина. Эта шкала, помещенная в портативный ящичек, может с успехом применяться для определения Fe^{2+} на месте, в полевых условиях.

3. Для определения коллоидного и комплексно связанного железа разработан метод мокрого сжигания. Мокрое сжигание осуществляется длительным кипячением подкисленной воды с перманганатом, при этом связанное железо переходит в ионы. Окисление проводится следующим образом. 100—50 мл воды помещаются в коническую колбу объемом 150 мл, добавляется 6 мл 25% серной кислоты и 12 мл 0.1 н. раствора KMnO_4 . В растворе поддерживается равномерное кипячение в течение 1—1½ часов; во избежание толчков для перемешивания в колбочку помещается стеклянная наложка. К концу кипячения жидкости остается около 15 мл. К горячему красному раствору добавляют 10 мл 0.1 н. раствора щавелевой кислоты (щавелевая кислота консервируется добавлением 75 мл 25% серной кислоты на 1 л раствора), раствор обесцвечивается, а избыток щавелевой кислоты удаляется добавлением по каплям 0.1 н. раствора перманганата. Полученный раствор нейтрализуется добавлением 30% раствора $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, необходимое для нейтрализации число раствора CH_3COONa устанавливается в глухом опыте с индикатором тимоловый голубой — 0.04% спиртовой раствор — до перехода фиолетовой окраски в желтую. Обычно для нейтрализации требуется около 16 мл раствора CH_3COONa . Содержимое колбы количественно переносится в мерную колбу на 50 мл, доводится до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивается.

Для колориметрического определения железа в пробирку отбирается 10 мл раствора и для восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} добавляется 1 мл 10% раствора сульфита натрия. В пробирку со стандартным раствором добавляется 1 мл дистиллированной воды или ацетатной смеси для проведения колориметрирования в равных объемах.

Глухой опыт ставится следующим образом: 50—100 мл ацетатной смеси или дистиллированной воды подвергаются той же обработке, как и испытываемая вода, и в случае, если в глухом опыте будет определено железо, на него вносятся поправка при вычислениях.

Методом мокрого сжигания определяется общее и растворенное железо.

4. Для определения растворенного железа используются порции воды, отсифонированные из поверхностного слоя толщиной не более 8 см, отстаивавшиеся перед тем в течение суток.

5. Железо, связанное в органические комплексы и золях, вычисляется по разнице между растворенным и ионным железом.

6. Взвешенное железо вычисляется по разнице между общим и растворенным железом.

При работе по раздельному определению форм железа нужно соблюдать большую осторожность, чтобы не внести железа извне. Дистиллированная вода, кислоты и реактивы не должны содержать железа. Посуда должна тщательно мыться щелочами, кислотами, дистиллированной водой и предохраняться от пыли. Каждая серия определений должна сопровождаться глухим опытом и должна вноситься соответствующая поправка расчета.

Московский инженерно-строительный институт

Д. И. ИВАНОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАТРИЯ, КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ В РАСТВОРАХ

Сильно возросшие потребности в быстром определении ряда элементов в природных водах при различных исследованиях требуют разработки спектрально-оптических методов анализа и специальных аналитических приборов и установок, позволяющих выполнить анализ с удовлетворительной точностью и высокой чувствительностью. Фотоэлектрические методы эмиссионного спектрального анализа при определении ряда элементов удовлетворяют этим требованиям.

Любая фотоэлектрическая установка состоит из следующих основных узлов: 1) источник света; 2) оптическая система; 3) приемник света, преобразующий световую энергию в электрическую; 4) регистрирующее устройство для отсчета концентраций или величин, их характеризующих.

Почвенный институт АН СССР имеет опыт применения двух фотоэлектрических установок для анализа растворов на натрий, калий и кальций.

Основные узлы первой установки: источник света — ацетилено-воздушное пламя; оптическая система — монохроматор; приемник света — фотоэлектронные умножители (ФЭУ); регистрирующее устройство — зеркальный гальванометр с логарифмической шкалой отсчета.

Основные узлы второй установки: источник света — ацетилено-воздушное пламя; оптическая система — интерференционные светофильтры; приемник света — фотоэлементы; регистрирующее устройство — зеркальный гальванометр с логарифмической шкалой.

Первая установка позволяет количественно определять в растворах натрий, калий и кальций, а также литий, рубидий и цезий, начиная с концентраций элемента в 1 мг/л раствора и выше. Анализ выполняется в присутствии других элементов в растворе. Точность определения $\pm 5\%$. Производительность достаточно высокая.

Вторая установка более доступна для многих исследовательских и производственных организаций.

Физические основания для создания этой установки и принцип ее работы следующие.

Спектр элементов, возбуждаемых в пламени, прост. Представляется возможным выделить светофильтрами излучение натрия в области

5890/95 Å, калия — 7665/99 Å и кальция в области 6200 Å (полоса) и измерить их интенсивности фотоэлектрическим методом. Интерференционные светофильтры значительно монохроматичнее и имеют более высокую пропускную способность, чем фильтры стеклянные и пленочные. Их полуширина пропускания 80—100 Å и пропускная способность достигает 65%. При определении натрия и кальция приемником света служат селеновые фотоэлементы, а при определении калия сернисто-серебряные.

В присутствии значительно превосходящих количеств кальция и наоборот, наблюдается завышение данных анализа натрия и калия, что является следствием недостаточно полной монохроматичности светофильтров (наложение фона и молекулярных полос). Этот недостаток устраняется введением принципа компенсации, который позволяет полностью устранить мешающее влияние одного элемента на определение другого.

Эталонные растворы, по которым производится анализ, должны отражать состав и характер (нейтральные, кислые) исследуемых проб. Метод анализа должен уточняться в зависимости от конкретных условий и требований исследования.

Почвенный институт
Академии Наук СССР им В. В. Докучаева
Москва

Ф. П. ГОРБЕНКО

К ВОПРОСУ О МИКРОХИМИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЛЬЦИЯ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

Из всех имеющихся методов определения ионов кальция наибольшее распространение в гидрохимической практике получил макрохимический оксалатный метод, как весовой, так и объемный. Однако в случае малого количества анализируемого вещества выгоднее воспользоваться микрохимическим методом, что при массовых анализах дает экономический эффект (экономия реактивов составляет 90% и более).

В нашей работе мы изучали условия микрохимического объемного перманганатометрического определения кальция с целью повышения его точности и возможности применения этого метода для анализа природных вод.

Осаждение оксалата кальция. Как показали наши опыты, наиболее точные результаты получаются при осаждении кальция из солянокислого раствора с последующей нейтрализацией аммиаком до pH 6.2 (ошибка в сторону повышения около 1%).

Промывание осадка. По нашим данным, лучшие результаты дает четырехкратное промывание насыщенным раствором оксалата кальция. Промывание дистиллированной водой и 2%-м аммиаком дает пониженные результаты до —2.3%.

Титрование осажженного оксалата кальция. Нам установлено, что величина индикаторной поправки (количество миллилитров 0.01 н. раствора KMnO_4 , расходуемого на образование розовой окраски) лежит в пределах 0.02—0.06 мл. Для учета объема раствора KMnO_4 , расходуемого на получение розовой окраски жидкости, мы рекомендуем точку конца титрования определять путем сравнения

полученной окраски жидкости со стандартными растворами, отвечающими по цвету 0.02—0.06 мл 0.01 н. раствора перманганата калия. Найденная величина при колориметрировании со стандартом вычитается, как индикаторная поправка.

Шкала стандартов представляет собой 5 центрифужных пробирок с растворами розового цвета, отвечающими по интенсивности окраски (при рассматривании жидкости сверху) указанным выше количествам миллилитров 0.01 н. раствора перманганата калия.

Растворы для шкалы стандартов (шкалы поправок) готовятся следующим образом. 40 г основного фукенина растворяют в литре воды. 2.7 мл этого раствора помещают в 100-миллилитровую мерную колбочку, добавляют 30—50 мл дистиллированной воды и 1 мл 1 н. раствора сернокислой меди ($124.85 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л) и доводит водой до метки. Полученный раствор в количестве 3 мл помещают в центрифужную пробирку с наклейкой 0.06; 25 мл раствора, разведенного в 5 мл воды, — в пробирку с наклейкой 0.05; соответственно, 20 мл раствора и 10 мл воды помещают в пробирку с наклейкой 0.04; раствора и воды по 15 мл в пробирку с наклейкой 0.03; 10 мл раствора и 20 мл воды — в пробирку с наклейкой 0.02.

Как показали опыты, определение индикаторной поправки с помощью шкалы уменьшает ошибку на 2—4% и делает процесс титрования быстрым и удобным.

Определение кальция в присутствии магния и железа. Опыты показали, что при определении кальция в присутствии больших количеств магния (свыше 1.5 г/л, при содержании кальция 0.3 г/л) получаются повышенные результаты — на 3% с лишним. Переосаждение уменьшает ошибку до 1—2% при содержании магния до 9 г/л, при более высоких его содержаниях результаты получаются пониженные.

Присутствие ионов окисного железа до 500 мг/л не мешает определению закисного железа (свыше 250 мг/л) и дает повышенные результаты. Окисление закисного железа в окисное перекисью водорода устраняет эту ошибку.

Х о д о п р е д е л е н и я. Навеску в 1 мл воды, содержащую 0.07—0.4 мг кальция, помещают в центрифужную пробирку и подкисляют одной каплей концентрированной соляной кислоты. К жидкости добавляют две капли водного раствора метилового красного, а после взбалтывания — 1 мл насыщенного раствора оксалата аммония. Жидкость взбалтывают, оставляют стоять 1—2 мин. и медленно нейтрализуют (на белом фоне) 1-процентным аммиаком до перехода метилового красного в желтый цвет. Через несколько часов жидкость центрифугируют 3 мин., затем отсасывают ее над осадком и заливают 3 мл насыщенного раствора оксалата кальция, пуская его по стенкам пробирки для смывания оксалатов. Осадок взмучивают ударами по пробирке пальцем и снова центрифугируют. Промывание производят 4 раза. Промытый осадок оксалата кальция растворяют в 1 мл 8-процентной серной кислоты. После полного растворения осадка пробирку ставят на 1 мин. в кипящую водяную баню и титруют горячий раствор из микробюретки 0.01 н. раствором перманганата калия до розовой окраски соответствующего стандарта. Индикаторная поправка вычисляется из количества миллилитров, израсходованных на титрование.

Параллельно ставится слепой опыт. Если вода содержит большое количество железа (более 250 мг/л), перед подкислением взятой навески добавляют одну каплю 3-процентной перекиси водорода и далее поступают, как описано выше.

При содержании в воде более 1.5 г/л магния производят пересаживание. Для этого через 1 час после первого осаждения (описанным способом) содержимое пробирки центрифугируют, жидкость над осадком удаляют отсасыванием и осадок растворяют двумя каплями концентрированной соляной кислоты. Затем добавляют 1 мл дистиллированной воды, снова осаждают и далее поступают, как описано выше.

Этим методом можно определять содержание кальция в воде при навеске последнего 0.07—0.4 мг с точностью 1—2% в сторону увеличения.

При параллельных опытах одно определение занимает 18—20 мин.

Прикарпатье
Курорт Моршин

А. И. КАЗЬМИН

ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

ПРИНЦИП МЕТОДА

Принцип метода заключается в том, что сульфатные ионы осаждаются титрованным раствором хлористого бария, избыток которого в свою очередь осаждается титрованным раствором соды, взятым в избыточном количестве.

Нерореагировавшая часть соды определяется титрованием соляной кислотой.

Определение нормальности раствора хлористого бария производится следующим образом.

В 100-миллилитровую мерную колбу наливают 20 мл раствора BaCl_2 и 40 мл 0.1 н. раствора соды. Доводят дистиллированной водой до метки. Фильтруют через сухой плотный фильтр. К 50 мл фильтрата добавляют одну каплю метилоранжа и титруют соляной кислотой до изменения окраски. Расчет нормальности BaCl_2 производится по формуле:

$$\gamma_{\text{BaCl}_2} = \frac{40\gamma_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - 2V_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}}{20},$$

где V_{HCl} — объем HCl в миллилитрах, пошедшей на титрование 50 мл фильтрата, γ — нормальность раствора.

ГЛУХОЙ ОПЫТ

До определения сульфата проводят глухой опыт. К 100 мл исследуемой воды прибавляют 20 мл 0.1 н. раствора соды. При большом содержании Ca^{++} возможно появление муты CaCO_3 . Раствор доводят до 200 мл (для чего прибавляют 80 мл дистиллированной воды) и фильтруют для освобождения от CaCO_3 . Берут пипеткой 100 мл фильтрата и титруют в присутствии метилоранжа 0.1 н. раствором соляной кислоты. Объем затраченной соляной кислоты удваивают. При точно

децинормальных растворах кислоты и соды учитывается разность их объемов, которую обозначим буквой D .

Эта разность равна $D = V_{\text{HCl}} - 20$ или в общем виде: $D = V_{\text{HCl}} - V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$. Здесь V_{HCl} — удвоенный объем HCl, пошедшей на титрование 100 мл фильтрата.

Если же растворы не точно децинормальны, то

$$D = (V_{\text{HCl}} \cdot \gamma_{\text{HCl}} - V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \gamma_{\text{Na}_2\text{CO}_3}).$$

Разность D обычно для природных вод положительна, т. е. соляной кислоты идет больше, чем взятой соды. При очень большом содержании Ca^{++} , т. е. при очень высокой жесткости, D может иметь отрицательное значение.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТА

В мерную колбу объемом в 200 мл с расширением наверху помещают пипеткой 100 мл исследуемой воды, добавляют из бюреток 20 мл 0.1 н. раствора BaCl_2 и 20 мл 0.1 н. раствора Na_2CO_3 . Раствор доводят до метки дистиллированной водой. Фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). К 100 мл фильтрата добавляют две капли метилоранжа и титруют 0.1 н. раствором HCl до изменения окраски. Затраченный объем HCl удваивают. Эту удвоенную величину обозначают буквой Φ . Из Φ надо вычесть D . Если D имеет положительное значение, то абсолютная величина D вычитается из Φ , при отрицательном значении D она прибавляется.

Разность $\Phi - D$ обозначим буквой φ .

Вычисление количества миллиэквивалентов SO_4^{--} на один литр производится по формуле:

$$n = 10 (4\gamma_{\text{HCl}} + V_{\text{BaCl}_2} \cdot \gamma_{\text{BaCl}_2} - \gamma_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}).$$

Если все растворы в точности децинормальны, то $n = \varphi$ мг-экв. SO_4^{--} .

Для вод со значительным содержанием сульфата количества приливных растворов BaCl_2 и Na_2CO_3 могут быть увеличены до 40 и даже 50 мл на 10 мл воды.

Точность изложенного метода определяется растворимостью BaCO_3 . Она равна при комнатной температуре $4.3 \cdot 10^{-5}$ моля/л, что составляет на 200 мл $0.3 \cdot 10^{-5}$ моля, или $0.3 \cdot 10^{-2}$ миллимоля BaCO_3 . В присутствии избытка ионов CO_3^{--} растворимость углекислого бария понижается. Титрование соляной кислотой фильтрата даст увеличенный результат на количество присутствующего в фильтрате BaCO_3 . На эту же величину получится превышение содержания SO_4^{--} против действительного. Беря заведомый избыток соды, можно добиться результатов, дающих хорошее совпадение с весовым классическим методом.

Наряду с факторами, вызывающими завышенные результаты, действуют и такие, которые понижают результаты определения по предложенному методу, как, например, адсорбция или окклюзия Na_2CO_3 осадком BaCO_3 и BaSO_4 . Одновременное действие обоих факторов компенсирует в некоторой степени ошибки определения, и результат получается вполне удовлетворительный. По сравнению с весовыми определениями отклонения получались в 0.5—2.0% со знаком +.

Проверка метода на растворах солей заранее заданной концентрации дала следующие результаты.

При двойном количестве реактивов против теоретического:

Содержание SO_4^{--} (в мг-экв /л)	Отклонение (в %)
5	-2.0
10	0.0
20	0.0
40	-1.0

При полуторном количестве реактивов:

Содержание SO_4^{--} (в мг-экв /л)	Отклонение (в %)
4	0.0
10	0.0
20	-1.0
30	-2.0
40	-4.0

При превышении содержания BaCl_2 и Na_2CO_3 на 25% против теоретического получают отклонения от -2 до -5%. Поэтому необходимо, чтобы количество реактивов было на 50% больше по сравнению с содержанием сульфата.

Описанные в литературе объемные методы определения сульфатов более громоздки и дают меньшую точность, особенно если первоначальная реакция воды заметно отличается от нейтральной [1]. Так, определение SO_4^{--} после осаждения в виде сернокислого бензидина требует наличия водоструйных насосов для отсасывания, фарфоровой пластинки для предохранения фильтра от разрывов, да и сам бензидин — реактив значительно более редкий, чем хлористый барий и сода.

Определение заканчивается титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина. Известно, что фенолфталеин — очень ненадежный индикатор при количественных определениях. Он дает весьма резкие, трудно уловимые переходы от бесцветного к слабозрозовому. На точность определения при этом влияет содержание углекислоты в воздухе.

Существует объемный метод определения сульфатов, в котором, как и в нашем методе, SO_4^{--} осаждается титрованным раствором BaCl_2 , избыток же бария титруется хроматом K_2CrO_4 в присутствии индикатора (обычно метилрота). K_2CrO_4 вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию. Поэтому при добавлении избытка K_2CrO_4 метилрот переходит в желтый цвет.

Точность этого метода невелика, ввиду того что K_2CrO_4 имеет сам желтую окраску, что уменьшает четкость перехода. Кроме того, присутствие в природной воде значительных количеств Ca^{++} вызывает появление осадка CaCrO_4 , что требует дополнительной разработки этого метода применительно к различному составу природных вод.

Предложенный нами метод не требует никаких специальных приспособлений, выполняется самыми обычными реактивами, легок и доступен в полевых условиях и обладает высокой точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольтофф и Стенгер. Объемный анализ, т. 2. 1952.

Азово-Черноморский институт механизации
г. Зернової

М. И. ПОЛЯКОВ

МЕТОДИКА СКОРОГО МИКРООБЪЕМНОГО АНАЛИЗА ГРУНТОВЫХ ВОД, ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК И ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРОВ ЗАСОЛЕННЫХ РАЙОНОВ

Современная методика массовых анализов должна обеспечивать высокую производительность и обладать точностью в той мере, в какой это необходимо для данных целей. Важно также, чтобы методика не требовала сложной и дорогой аппаратуры, недоступной для рядовых лабораторий. Кроме того, желательно, чтобы методика массовых анализов была применима и для малых объемов жидкости, как это требуется при изучении почвенных растворов.

Поставленным требованиям наиболее отвечают объемные методы, особенно те их модификации, где не требуется отделения осадков.

Для кальция и магния наиболее подходящими являются методы титрования версенатом (трилоном Б), для SO_4^{2-} — прямое титрование хлористым барием в присутствии тетраоксехинина как индикатора, а для CO_3^{2-} , HCO_3^- и хлор-иона — обычные объемные методы.

Поскольку раздельное титрование кальция и магния менее точно, чем титрование общей жесткости, целесообразно магний находить по разности между общей жесткостью и концентрацией Ca^{2+} .

Общая жесткость титруется в этом случае версенатом с индикатором эриохромовым черным Т, а кальциевая жесткость также версенатом с мурексидом в качестве индикатора. За исключением мурексида вполне возможно определять путем прямого титрования магний, а кальций вычислять по разности между общей жесткостью и концентрацией Mg^{2+} .

В последнем варианте магниевая жесткость титруется версенатом с индикатором эриохромовым черным Т (после добавления к титруемой жидкости избытка оксалата) в присутствии вынантного осадка оксалата кальция. Для увеличения точности можно титровать аликвотную часть отстоя или фильтрата.

Перечисленные методы особенно эффективны в микромодификации. Опыт нашей лаборатории показал, что техника микротитрования, разработанная нами, обеспечивает точность того же порядка, как и обычное титрование, но на все определения расходуется испытываемой жидкости около 7 мл. Попутно получается экономия реактивов по крайней мере в 50 раз.

Простота и портативность микробюреток и колб, предложенных нами, дают основание рассчитывать, что микрообъемный анализ войдет в обиход лабораторий не только стационарных, но и полевых.

Точность аналитических методов по данной схеме проверялась на приготовленных растворах точно известного состава (в табл. 1 состав смесей дан округленно).

Эти смеси (по 4—10 параллельных проб) анализировались указанными скорыми микрообъемными методами и классическими. Для SO_4^{2-} был применен весовой метод, для магния — весовой пирофосфатный, для кальция — объемный перманганатный, для хлора — обычный объемный.

Как видно из табл. 2, в большинстве случаев средняя квадратичная ошибка не превышает 2—3% от количества определяемых ионов.

Наименее точные результаты дало определение ионов кальция в присутствии двадцатикратного количества магния (раствор № 18). Скорый метод здесь дал превышение на 14%, а классический (без переосаждения)

Таблица 1

Состав смесей									
Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼⁼	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼⁼
(в мг-экв./л)									
60			50	10	10	1		1	10
51			50	1		10	10	20	
11			1	10		1	1	2	
2			1	1		1	20	21	
10		50	50	10		20	1	21	
10		1	1	10	10	10	10	20	10
50		1	1	50	50	10	10	20	50
10	50		50	10	2	10	10	20	2

Таблица 2

Погрешности анализа смесей (в %) от содержания определяемого иона

Концентрация определяемого иона (в мг-экв./л)	Метод определения							
	Cl ⁻		SO ₄ ⁼⁼		Mg ⁺⁺		Ca ⁺⁺	
	ско- рый	клас- сиче- ский	ско- рый	клас- сиче- ский	ско- рый	клас- сиче- ский	ско- рый	клас- сиче- ский
1—2 { $\begin{matrix} n & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ s & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ m & . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{matrix}$	(6) —2 +3	(6) 2 +4	(4) 2 —2	(3) 5 —4	(2) — —6	(3) 1 +1	(3) 10 +14	(5) 7 +16
10—20 { $\begin{matrix} n & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ s & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ m & . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{matrix}$	(7) 1.1 —1.5	(6) 1.0 —2.0	(6) 2.2 —4.6	(9) 0.4 +0.8	(7) 1.5 +3.1	(8) 0.3 +0.3	(5) 3.3 —4.4	(8) 1.9 +3.1
50—70 { $\begin{matrix} n & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ s & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ m & . & . & . & . & . & . & . & . & . \end{matrix}$	(5) 0.6 +0.4	(5) 0.5 —0.8	(5) 0.8 —1.4	(2) — +0.2	(1) — +0.1	(1) — +0.0	(1) — —0.1	(1) — 0.0

Примечание: n — число проанализированных смесей; s — средняя квадратичная ошибка, m — наибольшая ошибка.

на 16% больше теоретического. Значительную ошибку дало также титрование SO₄⁼⁼ в присутствии большой жесткости (раствор № 19) — 4.6%. Впрочем, отклонения эти следует отнести к систематическим ошибкам, и они могут быть уменьшены путем введения эмпирических поправок, а в некоторых случаях и путем небольшого видоизменения методики.

Метод оценки правильности анализа по величине сухого остатка, несмотря на его распространенность, нельзя считать рациональным уже потому, что соответствие между весом сухого остатка и суммой аналитически определяемых солей соблюдается довольно грубо, особенно при наличии коллоидов. Кроме того, определение сухого остатка требует много времени и сравнительно много жидкости.

В указанных отношениях электропроводность как контрольная аддитивная величина имеет все преимущества перед сухим остатком, ибо ее измерение требует всего нескольких минут, а количество жидкости — 3—12 мл, причем присутствие коллоидов на величине электропроводности почти не отражается.

Проверка анализа по величине электропроводности затруднений не представляет лишь в области концентраций не выше 0.001 н., а при более высоких концентрациях, как указывает П. А. Крюков, раствор необходимо разбавлять.

Таблица 3

Аддитивность электропроводности

Суммарная концентрация смеси (в мг-экв./л)	Отклонение (ЭП) выч. — (ЭП) изм.		100%
	(ЭП) изм.		
2	$\left\{ \begin{array}{l} n \dots \dots \dots \\ s \dots \dots \dots \\ m \dots \dots \dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} (2) \\ \hline +0.8 \end{array}$	
10—30	$\left\{ \begin{array}{l} n \dots \dots \dots \\ s \dots \dots \dots \\ m \dots \dots \dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} (11) \\ 0.5 \\ -1.1 \end{array}$	
50—70	$\left\{ \begin{array}{l} n \dots \dots \dots \\ s \dots \dots \dots \\ m \dots \dots \dots \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} (8) \\ 0.6 \\ +0.9 \end{array}$	

Примечание. n — число испытанных смесей; s — среднее квадратичное отклонение; m — наибольшее отклонение.

Наш опыт показал, что для вод и вытяжек с общей засоленностью до 0.1 н. электропроводность может быть вычислена с достаточной для анализа точностью, если брать подвижность не при бесконечном разбавлении, а при той ионной силе, которую имеет раствор.

Учет ионной силы позволяет нам осуществлять контроль массовых анализов без тех неудобств, которые связаны с разбавлением.

Контроль или оценка точности анализов производится следующим образом. В каждой пробе сначала измеряется электропроводность непосредственно, затем та же электропроводность вычисляется на основании данных химического анализа, и обе величины сравниваются друг с другом. Относительное расхождение между электропроводностью вычисленной $(ЭП)_{хим.}$ и электропроводностью измеренной $(ЭП)_{изм.}$ (выраженное в процентах) служит мерой погрешности анализа в целом. В первом приближении

$$\Delta_{ЭП} = \frac{(ЭП)_{хим.} - (ЭП)_{изм.}}{(ЭП)_{изм.}} 100\%.$$

Во втором приближении следовало бы учесть еще по крайней мере три фактора:

- 1) присутствие в водах и вытяжках, кроме натрия, — калия, который условно принимаем за натрий;
- 2) наличие, кроме шести ионов, определяемых нами, других ионов;
- 3) аддитивность электропроводности даже при учете ионной силы имеет приблизительный характер.

Экспериментальная проверка аддитивности электропроводности, проведенная на смесях, перечисленных в табл. 1, показала, что отклонения имеют порядок около 1% (табл. 3), следовательно, электропроводность при учете поппой силы может служить надежным критерием для оценки точности анализа вод, вытжек и почвенных растворов.

Сектор почвоведения
Отделения сельскохозяйственных наук
Академии наук АрмССР
Ереван

Н. Н. ЦЫБА, М. Н. БЕЙСОВА и Н. А. КРЮКОВ

К МЕТОДИКЕ ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ

В последнее время все большее применение в аналитической химии находят так называемые «комплексоны» — полнампиокарбоновые кислоты, способные давать с катионами некоторых металлов прочные комплексы. Один из этих комплексобразователей — трилон Б (двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), который используется для определения общей жесткости воды [1—4].

Трилонометрический метод определения жесткости имеет преимущества перед методами Блахера и Варта—Пфейфера в отношениях простоты, точности и чувствительности.

Трилон Б настолько прочно связывает ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , что способен извлекать их из различных соединений, в том числе и из окрашенных соединений с индикаторами. В качестве индикаторов при трилонометрическом определении жесткости используются оксиднотрокресители из группы кислотнотравных, имеющие функционально-аналитическую группировку на ионы Mg^{2+} и дающие с ними внутрикомплексные окрашенные соединения.

Всеми зарубежными исследователями применялся индикатор эриохром черный Т, предложенный впервые Шварценбахом и Бидерманом [1]. Этот индикатор в щелочном растворе дает голубую окраску, а с ионами Mg^{2+} образует соединение вишне-красного цвета. При титровании раствора, содержащего ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , раствором трилона Б, последний образует сначала комплекс с ионами Ca^{2+} (наименее диссоциированный), затем со свободными ионами Mg^{2+} и, наконец, извлекает Mg^{2+} из его соединения с индикатором. При этом в эквивалентной точке цвет раствора становится голубым и при дальнейшем добавлении трилона не меняется.

Д. А. Савиновский, Г. Б. Стюнкель и Е. М. Якимец [4] предложили другие, очень близкие по строению индикаторы из той же группы кислотнотравных красителей: хромоген черный специальный ЕТ-00 (ошибочно отождествляющийся ими с эриохромом черным Т), кислотный хром темносиний и кислотный хром синий К. Эти три индикатора входят в набор реактивов для определения жесткости, выпускаемый Главхимреактивсбытом [5].

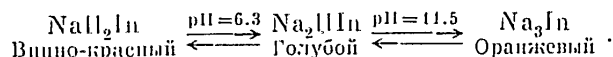
Нами испытаны еще два индикатора из той же группы красителей: кислотный хром черный С и кислотный хром сине-черный [6].

Все перечисленные индикаторы имеют в щелочном растворе характерные для каждого из них окраски как в присутствии ионов Mg^{2+} , так и при их отсутствии:

Индикатор	Цвет растворов в щелочной среде в присутствии ионов Mg^{++}	Цвет растворов в щелочной среде в отсутствие ионов Mg^{++}
Хромоген черный ЕТ-00	Винно-красный.	Голубой с зеленоватым оттенком.
Кислотный хром синий К	Розово-красный.	Сиреневый.
Кислотный хром темпосиний	Розово-красный.	Синевато-сиреневый.
Кислотный хром черный С	Оранжево-красный.	Грязновато-голубой.
Кислотный хром сине-черный	Винно-красный.	Голубой.

Из всех этих индикаторов один только кислотный хром сине-черный дает при титровании переход к чисто голубому цвету, характерному также, судя по литературным данным, и для эриохром черного Т. Остальные дают переходы к оттенкам, менее удобным для определения конца титрования.

Описанные индикаторы обладают свойствами кислотно-основных индикаторов. По данным Шварценбаха, эриохром черный Т имеет две точки перехода:



Голубая форма в области значений $\text{pH}=7-10$ дает с ионами Mg^{++} винно-красное соединение.

Индикатор хромоген черный ЕТ-00 дает другие переходы окраски: от розовой в кислом растворе к зеленовато-голубой при pH около 9; при значении pH около 10.4 снова меняет окраску, приобретая сероватый оттенок, а затем фиолетовый. Оптимальные значения pH для титрования с этим индикатором: 9.2—9.6.

Избранный нами индикатор — кислотный хром сине-черный в кислой среде — имеет оранжево-красную окраску и меняет ее на голубую при значении pH около 8. Второй переход окраски наблюдается при pH 11.5—12.0. Индикатор приобретает сине-фиолетовую окраску. Наиболее четкий переход окраски лежит в интервале значений pH 10—11.

Таким образом, индикатор кислотный хром сине-черный близок к эриохром черному Т и в отношении кислотно-основных функций и имеет преимущество перед хромоген черным ЕТ-00: более широкий интервал оптимальных для определения жесткости значений pH .

При применении индикатора эриохром черного Т было замечено, что спиртовые его растворы недостаточно устойчивы. Некоторые исследователи [7] для повышения устойчивости эриохром черного Т испытывали ряд других растворителей (диэтаноламин и др.) Предлагалось также применять сухую смесь с буферными солями [8] или фильтровальную бумагу, пропитанную индикатором [9]. Индикатор кислотный хром сине-черный достаточно устойчив для того, чтобы можно было пользоваться его спиртовым раствором, хранявшимся на свету не более одного месяца.

Для поддержания оптимального значения pH (около 10.5) при титровании с индикатором кислотным хром сине-черным наиболее пригодным является аммиачный буферный раствор. Боратно-сульфидный буферный раствор [3] не дал нам удовлетворительных результатов.

Следует иметь в виду, что при большой карбонатной щелочности испытуемой воды при прибавлении буферного раствора возможно образование карбоната магния, который медленно реагирует с трилоном Б. Этим, очевидно, объясняется возвращение окраски при титровании таких растворов. Поэтому воды с большой карбонатной щелочностью необходимо предварительно подкислить для удаления карбонатной щелочности.

Так как при трилонометрическом определении жесткости применяется индикатор, реагирующий на ионы Mg^{++} , то при титровании растворов, содержащих только ионы Ca^{++} , к титруемому раствору необходимо добавлять известное количество раствора соли Mg^{++} .

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Все растворы готовятся на дистиллированной воде, не содержащей следов меди. Предпочтительно пользоваться водой, перегнанной в стеклянном аппарате. Возможно также применение воды, деминерализованной с помощью ионитов.

1. Раствор трилона Б. 0.01 н. раствор готовится растворением 1.86 г трилона Б в 1 л дистиллированной воды. Раствор имеет слабокислую реакцию (рН 5), при которой он наиболее устойчив. При хранении в течение четырех месяцев титр практически не меняется.

2. Растворы солей магния. 0.01 н. растворы готовятся: а) растворением 1.2325 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (перекристаллизованная соль) в 1 л воды; б) растворением 0.1216 г металлического магния в небольшом избытке соляной кислоты и доведением объема до 1 л.

3. Буферный раствор 20 г NH_4Cl растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл 25%-го аммиака и объем доводят дистиллированной водой до 1 л.

4. Индикатор. 0.2 г кислотного хром синне-черного растворяют в 10 мл буферного раствора и разбавляют до 100 мл этиловым спиртом.

ТИТРОВАНИЕ

В коническую колбу на 250 мл отбирается необходимый объем стандартного раствора или испытуемой воды, добавляется, если нужно, дистиллированная вода до объема 50 мл, прибавляется 5 мл буферного раствора, 10 капель индикатора кислотного хром синне-черного, и раствор титруется при энергичном помешивании раствором трилона Б до перехода окраски от винно-красной через лиловую, фиолетово-синюю к чисто голубой. При прибавлении избытка трилона цвет дальше не меняется. В качестве свидетеля может служить заведомо перетитрованная проба.

В табл. 1 приведены результаты титрования при концентрациях Mg^{++} от 0.4 до 15 мг-экв./л и объеме пробы 50 мл, а также результаты полумикротитрования в объемах 2 и 5 мл.

В последнем случае количество буферного раствора и индикатора уменьшалось соответственно титруемому объему, и титрование производилось из микробюретки.

Результаты титрования растворов, содержащих ионы Ca^{++} и Mg^{++} в различных соотношениях (табл. 2), показывают, что изменение относительного содержания этих ионов не влияет на точность определения. Отсюда, в частности, следует, что рекомендуемое [5] применение для установки титра трилона растворов с определенным соотношением ионов Ca^{++} и Mg^{++} является необоснованным.

Табл. 3 иллюстрирует близкое совпадение величин жесткости для различных природных вод, определенных трилонометрическим методом и по сумме концентраций ионов кальция и магния, найденных обычными аналитическими методами.

Таблица 1

Объем пробы (в мл)	Заданная концентрация Mg^{++} (в мг-экв./л)	Найденная концентрация Mg^{++} (в мг-экв./л)	Отклонение (в %)
50,0	0,400	0,399	-0,25
50,0	0,800	0,795	-0,62
50,0	1,600	1,610	+0,62
50,0	2,400	2,409	+0,37
50,0	3,200	3,207	+0,22
50,0	4,000	4,000	±0,00
50,0	9,000	9,030	+0,33
50,0	15,000	14,960	-0,26
2,0	2,500	2,470	-1,20
2,0	5,000	5,010	+0,20
5,0	4,000	3,970	-0,75

Таблица 2

Объем пробы (в мл)	Концентрация Mg^{++} в титруемом растворе (в мг-экв./л)	Концентрация Ca^{++} в титруемом растворе (в мг-экв./л)	Сумма Mg^{++} Ca^{++} (в мг-экв./л)	Найденная концентрация $Ca^{++} + Mg^{++}$ (в мг-экв./л)	Отклонение (в %)
50,0	3,00	6,00	9,00	9,04	+0,44
50,0	3,00	12,00	15,00	14,98	-0,13
50,0	1,00	2,00	3,00	3,00	±0,00
50,0	1,00	4,00	5,00	5,00	±0,00
50,0	0,40	0,80	1,20	1,21	+0,83
50,0	0,40	1,60	2,00	2,01	+0,50

Таблица 3

	Жесткость (в мг-экв./л)		Отклонение (в %)
	по сумме Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺	трилонометри- чески	
Грунтовые воды района Цимлянского водохранилища:			
образец № 401	10,49	10,60	+1,0
» № 403	9,38	9,40	+0,2
» № 421	9,90	9,80	-1,0
» № 420	52,60	52,80	+0,4
Азовский канал:			
образец № 496	9,51	9,47	-0,4
Пруд Кадамовка:			
образец № 1074	3,79	3,70	-2,1
» № 1078	4 34	4,29	-1,1
Трасса Главного Туркменского канала:			
колодез Гуной-Игды № 11	33,65	33,00	-2,0
Поровые воды:			
скважина № 3906, глубина 69,1 м	82,52	82,71	+0,1
скважина № 3906, глубина 70 2 м	63,65	63,88	+0,4

УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖЕСТКОСТИ

Определению жесткости трилонометрическим методом мешают многие катионы, из которых в природных водах чаще всего встречаются ионы железа. По некоторым литературным данным, железо при концентрациях до 20 мг/л не мешает определению. В инструкции Главхимреактива [5] вопрос о влиянии ионов железа не рассматривается.

* Средние значения из трех определений.

Проведенные нами опыты показали, что уже при концентрациях железа больше 1 мг/л определение жесткости становится ненадежным. Для устранения влияния железа рекомендовалось применять буферный раствор, содержащий сернистый натрий [9], однако образующийся сульфид железа мешает определению. Рекомендуемое разбавление испытуемой воды дистиллированной водой для уменьшения концентрации железа далеко не всегда может быть применено без ущерба для точности анализа. Только в одной работе [10] мы нашли указания на влияние железа, которые соответствовали нашим наблюдениям, и на необходимость удаления железа осаждением аммиаком.

В опытах на искусственных смесях с добавлением железа в виде сернокислой соли осаждение аммиаком дает хорошие результаты. Однако при анализе естественных вод, содержащих железо в концентрациях 30—80 мг/л, часть железа, находящаяся, по видимому, в виде органических соединений, этим способом не удаляется. Мы испытали несколько способов сухого и мокрого озоления, которые не дали положительного эффекта.

Удовлетворительные результаты были получены при обработке испытуемого раствора перманганатом калия в слабо аммиачной среде при нагревании. Перманганат при этом играет двойную роль: разрушает комплексные органические соединения железа и, кроме того, образующаяся перекись марганца является коллектором, способствующим полноте осаждения железа. Для отделения железа к анализируемой пробе прибавляется NH_4Cl из расчета 3 г на 100 мл, раствор нейтрализуется аммиаком по индикатору метилрот до оранжевой окраски и прибавляется 3—4 капли аммиака. К нагретому до 80° раствору добавляется 0.1 н. раствор KMnO_4 до сохранения устойчивой в течение 15 мин. розовой окраски. Затем для уничтожения окраски добавляют 1—2 мл этилового спирта и выдерживают в течение еще 10—15 мин. при 80°C , пока осадок не коагулирует. Осадок отфильтровывается и промывается 4—5 раз горячей водой.

Перед определением жесткости в фильтрате необходимо создать надлежащее значение pH. Добавление обычного количества буферного раствора, вследствие присутствия хлористого аммония, не достигало этой цели, и подщелачивание производилось аммиаком в присутствии кислотного хром синне-черного до появления винно-красной окраски, свойственной соединению щелочной формы индикатора с ионами магния. Затем производилось титрование трилоном Б обычным способом.

Если в воде присутствуют ионы марганца, то они удаляются при описанной обработке перманганатом одновременно с ионами железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, F. Bangerter, *Helv. Chim. Acta*, 1946, 29, стр. 811—818.
2. W. Biedermann, G. Schwarzenbach, *Chimia*, 1948, 2, стр. 56—58.
3. J. D. Belz, C. A. No 11, *Am. Water Works Assoc.*, 1950, 42, стр. 49—56.
4. Д. А. Савиновский, Г. Б. Стюнкель, Е. М. Якимец, *Изв. Техн. Инст.*, 1951, 20, 1, стр. 22—24.
5. Главхимреактив. Инструкция по определению жесткости воды комплексометрическим методом. М.—Л., 1952.
6. Справочник химика, т. 3. М.—Л., 1952, стр. 1071—1072.
7. Eugene M. Diskant, *Anal. Chem.*, 1952, 24, 11, 1856.
8. H. Flaschka, *Mikrochemie*, 1952, 39, № 1, стр. 38—50.
9. J. D. Porter, *Chem. Anal.*, 1952, 41, стр. 33—35.
10. J. Banks, *Analyst*, 1952, 77, стр. 484—488.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Поволжск

А. А. ЗЕНИН

ПРИМЕНЕНИЕ ТРИЛОНОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АГРЕССИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Метод определения агрессивности природных вод, как известно, заключается в том, что к воде добавляют тонко измельченный карбонат кальция (мрамор или искусственно приготовленный), переменяют в течение определенного периода времени и определяют щелочность. По разности результатов определения щелочности до и после взаимодействия природной воды с карбонатом кальция судят о содержании агрессивной углекислоты в природной воде.

Щелочность определяется либо прямым титрованием раствором кислоты, либо обратным титрованием избытка прибавленного раствора кислоты раствором буры или щелочи. Для удаления выделяющейся углекислоты применяют как продувание через раствор воздуха, лишенного CO_2 , так и кипячение раствора.

Метод определения агрессивности природных вод по разности между величинами щелочности до и после взаимодействия с карбонатом кальция имеет ряд недостатков, к которым следует отнести: продолжительность определения щелочности титрованием раствором кислоты, необходимость применения продувания или кипячения, трудность определения конечной точки при титровании, особенно при прямом титровании.

При растворении в воде карбоната кальция в раствор переходит эквивалентное количество ионов Ca^{++} и HCO_3^- , поэтому характеристикой агрессивности природных вод является как увеличение гидрокарбонатных ионов, так и увеличение ионов кальция, т. е. жесткости. Следовательно, определением жесткости до и после взаимодействия природной воды с карбонатом кальция можно определить содержание агрессивной углекислоты в природной воде.

Таблица 1

Результаты определения жесткости и щелочности искусственно приготовленного раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

Трилонометрическое определение жесткости			Прямое титрование щелочности с 10-минутным продуванием			Обратное титрование щелочности с 10-минутным продуванием			Обратное титрование щелочности с 5-минутным кипячением		
найденно Ca^{++} (в мг-экв./л)	истинное содержание Ca^{++} (в мг-экв./л)	расхождение и определение Ca^{++} (в %)	найденно HCO_3^- (в мг-экв./л)	истинное содержание HCO_3^- (в мг-экв./л)	расхождение и определение HCO_3^- (в %)	найденно HCO_3^- (в мг-экв./л)	истинное содержание HCO_3^- (в мг-экв./л)	расхождение и определение HCO_3^- (в %)	найденно HCO_3^- (в мг-экв./л)	истинное содержание HCO_3^- (в мг-экв./л)	расхождение и определение HCO_3^- (в %)
7.03	7.10	-1.0	7.03	7.10	-1.0	7.05	7.10	-0.7	7.09	7.10	-0.1
7.03	7.10	-1.0	7.03	7.10	-1.0	7.04	7.10	-0.9	7.06	7.10	-0.6
7.03	7.10	-1.0	7.04	7.10	-0.9	7.05	7.10	-0.7	7.07	7.10	-0.4
4.50	4.50	± 0.0	4.47	4.50	-0.7	4.47	4.50	-0.7	4.49	4.50	-0.2
4.50	4.50	± 0.0	4.47	4.50	-0.7	4.47	4.50	-0.7	4.47	4.50	-0.7
—	—	—	4.47	4.50	-0.7	4.46	4.50	-0.9	4.49	4.50	-0.2
9.14	9.14	± 0.0	9.21	9.14	+0.8	9.16	9.14	+0.2	9.14	9.14	± 0.0
9.14	9.14	± 0.0	9.21	9.14	+0.8	9.15	9.14	+0.1	9.12	9.14	-0.2
9.14	9.14	± 0.0	9.22	9.14	+0.8	9.16	9.14	+0.2	9.12	9.14	-0.2

4 Гидрохимические материалы, том XXIV

Определение жесткости трилонометрическим методом основано на титровании ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} раствором трилона Б в присутствии оксинитро-окрасителей в качестве индикатора.

Для обоснования целесообразности применения трилонометрического титрования жесткости для определения агрессивной углекислоты вместо титрования щелочности было проведено сравнение точности этих методов.

Таблица 2

Результаты определения агрессивной углекислоты обоими методами

Трилонометрическое титрование жесткости		Прямое титрование щелочности	
на енное изменение в содержании Ca^{2+} (в мг-экв./л)	истинное изменение в содержании Ca^{2+} (в мг-экв./л)	на енное изменение в содержании HCO_3^- (в мг-экв./л)	истинное изменение в содержании HCO_3^- (в мг-экв./л)
9.13	9.14	9.13	9.14
9.13	9.14	9.14	9.14
1.12	—	1.13	—
1.08	—	1.16	—
4.59	—	4.70	—
4.94	—	4.94	—
5.03	—	5.07	—
1.36	—	1.33	—
1.35	—	1.33	—

Сравнение точности проводили на искусственно приготовленном растворе $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Щелочность определялась титрованием раствором соляной кислоты с индикатором метиловым красным, а жесткость определялась титрованием раствором трилона Б в присутствии кислотного хром синь-черного в качестве индикатора. Результаты сравнения методов показаны в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что трилонометрический метод определения жесткости имеет такую же точность, как и метод определения щелочности при прямом и обратном титровании.

Для сравнительного определения агрессивной углекислоты обоими методами была взята водопроводная вода с небольшим насыщением ее газообразной углекислотой. В этой воде были определены жесткость и щелочность до и после взаимодействия с карбонатом кальция. Результаты определения приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Точность определения агрессивной углекислоты по изменению жесткости такая же, как и определение ее по изменению щелочности.
2. Определение агрессивной углекислоты по трилонометрическому титрованию жесткости имеет ряд преимуществ по сравнению с определением ее по щелочности: для одного определения требуются меньшие объемы воды (20—50 мл вместо 100—200 мл), проще техника определения, яснее определяется конечная точка и меньше затрачивается времени на одно определение.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

Л. И. ПОМИКОС

ЗНАЧЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ рН ПРИ МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОМ
ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ ХЛОРА

При меркуриметрическом определении ионов хлора с индикатором дифенилкарбазоном важную роль играет величина рН титруемого раствора. При слишком высоких значениях рН окрашенный комплекс ионов ртути с индикатором образуется, когда в растворе еще остаются ионы хлора, а при слишком низких значениях рН для образования окрашенного комплекса требуется избыток ионов ртути против стехиометрического количества. Это обстоятельство в некоторых работах недостаточно учитывается и необходимая степень подкисления указывается в виде количества добавляемой по проники кислоты. При этом не принимаются во внимание начальное значение рН раствора и его буферность, могущие при анализе природных вод повлиять на конечное значение рН.

В других работах обращается внимание на величину рН, но ее оптимальные значения отдельными авторами указываются различные: в пределах от 1.5 до 2 [1, 2] и от 3.0 до 3.5 [3, 4]. Для достижения нужного значения рН исследуемый раствор предварительно подкисляется или подщелачивается с индикатором бромфеноловый синий или со смешанным индикатором дифенилкарбазон-бромфеноловый синий и затем дополнительно подкисляется определенным количеством азотной кислоты. При последующем титровании раствора азотнокислой окисью ртути бромфеноловый синий служит в качестве фона, создающего более резкий переход оттенков в конце титрования. Величина рН титруемого раствора в конечной точке зависит не только от начального значения, но и от величины рН раствора азотнокислой окиси ртути и количества прибавленного титрованного раствора. Было бы желательно, чтобы и титрованный раствор имел оптимальное значение рН, однако это невозможно вследствие наступающего гидролиза. Поэтому, по необходимости, титрованный раствор должен иметь величину рН ниже оптимальной. Различные способы приготовления титрованного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ дают различные значения рН. Распространенный способ получения раствора азотнокислой ртути растворением HgO в двойном по отношению к стехиометрическому количеству азотной кислоты дает очень кислые растворы с $\text{pH} < 0$.

Для приготовления 0.025 н. раствора азотнокислой окиси ртути 4.171 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ растворялись в 25 мл воды, содержащей 0.4 мл концентрированной азотной кислоты, и объем доводился дистиллированной водой до 1 л. рН приготовленного таким образом раствора равнялся 2.24.

Мы применили смешанный индикатор [3], который готовился растворением 0.5 г дифенилкарбазона и 0.05 г бромфенолового синего в 100 мл этилового спирта.

МЕТОДИКА ТИТРОВАНИЯ

К 50 мл раствора прибавлялось 10 капель смешанного индикатора. Если раствор приобретал фиолетовую или розовую окраску, добавлялась 0.05 н. HNO_3 до желтого окрашивания; при желтой или оранжевой окраске добавлялся по каплям 0.025 н. раствор NaOH до фиолетовой окраски и затем 0.05 н. HNO_3 — до желтой. После этой предварительной нейтрализации добавлялось 0.5 мл 0.05 н. HNO_3 и производилось титрование раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до перехода окраски к сине-фиолетовой.

4*

При этих условиях наблюдалась пропорциональность между концентрацией хлоридов и объемом титрованного раствора в интервале концентраций титруемого раствора от 10 до 1 мг-экв./л с ошибкой около $\pm 0.40\%$.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ pH

При соблюдении условий, указанных в прописи, величина pH оттитрованного раствора колеблется в пределах от 3.3 до 3.0 в зависимости от концентрации хлоридов. Добавление большего количества азотной кислоты и соответствующее снижение величины pH существенно сказываются на точности определения, как это видно из таблицы.

Влияние величины pH на точность определения

Концентрация Cl^- (в мг-экв./л)	0.05 н. HNO_3 (в мл)	Общий объем (в мл)	pH оттит- рованного раствора	Найденная концентра- ция Cl^- (в мг-экв./л)	Ошибка (в %)
2.98	0.0	50.0	3.19	2.96	-0.67
2.98	0.5	50.0	3.16	2.99	+0.34
2.98	1.0	50.0	3.02	3.02	+1.34
2.98	1.5	50.0	2.96	3.03	+1.68
2.98	2.0	50.0	2.55	3.04	+2.01
2.98	3.0	50.0	2.40	3.06	+2.68
2.98	5.0	50.0	2.11	3.12	+4.69

ЛИТЕРАТУРА

1. Roberts, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 1936, стр. 365—367.
2. И. М. Кольцов, В. А. Стенгер. Объемный анализ, т. II. М.-Л., 1952, стр. 418—419.
3. F. E. Clarke, Anal. Chem., 22, 4, 1950, стр. 553—555.
4. F. E. Clarke, Anal. Chem., 22, 11, 1950, стр. 1438.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

Л. И. НОМИКОС, И. Я. ДЕГОНИК и П. А. КРЮКОВ

К МЕТОДИКЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ С ТИТАНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Наиболее распространенные колориметрические методы определения магния основаны на способности гидрата окиси магния образовывать окрашенные адсорбционные соединения (лаки) с органическими красителями: титановым желтым, тиазоловым желтым и некоторыми другими. Чаще всего применяется для этой цели титановый желтый [1—4].

При осаждении гидрата окиси магния в присутствии титанового желтого оранжево-желтая окраска индикатора меняется, вследствие образования лака, на оранжево-красную или красную. Основанное на этом принципе определение осложняется, прежде всего, недостаточной устойчивостью суспензий лака. Во многих описаниях метода этому обстоятельству не придавалось особого значения [5, 6]. Однако неустойчивость суспен-

зий лака суживает интервал доступных измерению концентраций и понижает точность анализа. Поэтому усовершенствование метода было направлено главным образом на стабилизацию суспензий лака с помощью защитных коллоидов и путем повышения вязкости среды.

Было предложено два основных способа стабилизации лака, образующегося при определении магния: посредством крахмала с добавлением глицерина [4] и с помощью поливинилового спирта [7, 8].

Мы испытали оба эти способа и уточнили оптимальные концентрации титанового желтого, избыток которого, благодаря собственной окраске, уменьшает относительное изменение окрашенности.

Определение магния с титановым желтым осложняется, кроме того, влиянием посторонних ионов, прежде всего — кальция. Благодаря тому, что с увеличением концентрации ионов кальция интенсивность окраски достигает максимального значения и затем перестает меняться, это влияние удается устранить добавлением достаточного количества соли кальция к испытуемому и стандартным растворам.

Из других ионов в природных водах наиболее вероятно мешающее влияние ионов железа, которое нами дополнительно исследовалось.

Для колориметрирования применялись универсальный фотометр ФМ со светофильтром 530 мμ и фотоэлектрический колориметр ФЭК-М с зеленым светофильтром.

ПРИМЕНЕНИЕ КРАХМАЛА И ГЛИЦЕРИНА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЛАКА

Реактивы:

- 1) раствор хлористого кальция (2 мг Ca^{++} в 1 мл) готовился растворением 10.93 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 л воды;
- 2) глицерин (для микроскопии);
- 3) 2%-й раствор крахмала (свежеприготовленный);
- 4) титановый желтый — 0.1%-й водный раствор (свежеприготовленный);
- 5) 2 н. раствор NaOH .

Стандартные растворы:

- 1) основной стандартный раствор (100 γ Mg^{++} в 1 мл) готовился растворением навески металлического магния в небольшом избытке 0.1 н. соляной кислоты и разбавлением дистиллированной водой до необходимого объема;
- 2) рабочий раствор, содержащий 10 γ Mg^{++} в 1 мл, готовился десятикратным разбавлением основного стандартного раствора.

Серия стандартных растворов с концентрацией Mg^{++} от 0.2 до 2.6 γ в 1 мл готовится в мерных колбочках емкостью 50 мл. В каждую колбочку добавляется необходимый объем рабочего раствора, вода до объема около 25 мл и затем, последовательно, с перемешиванием каждый раз: 2 мл раствора хлористого кальция, 5 мл глицерина, 5 мл раствора крахмала, 0.5 мл титанового желтого, 5 мл раствора NaOH и вода до метки. Одновременно в тех же условиях готовится холостая проба со всеми реактивами.

ПОЛУЧЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ КРИВОЙ

Приготовленная серия стандартных растворов через час колориметрируется в одном из упомянутых выше приборов в кювете с толщиной слоя 2 см. В качестве компенсационной жидкости служит вода. Из найденных для стандартных растворов величин экстинкции вычитается экстинкция холостой пробы и полученные значения наносятся на график как функция концентрации Mg .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Mg В ИСПЫТУЕМОМ РАСТВОРЕ

Испытуемый раствор берется в объеме не более 25 мл с таким расчетом, чтобы после разбавления до 50 мл концентрация Mg находилась в пределах стандартной серии. Добавление реактивов и колориметрирование производится так же, как описано выше. Искомая концентрация находится графически по стандартной кривой.

Описанный метод дает удовлетворительные результаты (ошибка определения составляет около 5%) в указанном узком интервале концентраций. При больших концентрациях магния защитное действие крахмала оказывается недостаточным. Кроме того, сам раствор крахмала имеет мутность, не воспроизводимую при повторном изготовлении, и нестойк при хранении.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЛАКА

Значительные преимущества перед крахмалом имеет в качестве защитного коллоида поливиниловый спирт. Применение его позволяет значительно расширить интервал измеряемых концентраций магния. Водные растворы поливинилового спирта хорошо сохраняются [9].

В зависимости от концентрации магния в растворе было рекомендовано [8] применять различную дозировку титанового желтого, выделяя 5 интервалов концентраций. Мы нашли возможным расширить наиболее удобные интервалы концентраций и уменьшить их число до трех.

Методика определения магния в основном такая же, как и в описанном

Интервал концентраций Mg (в г/мл)	Концентрация Mg в рабочем растворе (в г/мл)	Объем 0.1 %-го раствора титанового желтого (в мл)	Толщина слоя в кювете (в см)
0.2—2.8	10	0.5	1.00
1.0—32	100	3.5	0.50
10—80	200	10.0	0.30

выше варианте, но с некоторыми отличиями: 1) вместо крахмала и глицерина добавляется 5 мл 2%-го водного раствора поливинилового спирта (приготовленного при нагревании), 2) объем раствора титанового желтого берется различным в зависимости от интервала концентраций магния и 3) для приготовления

стандартных серий применяются рабочие растворы различных концентраций.

В зависимости от интервала измерений применяются также различные кюветы. Эти условия приведены в таблице.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ С ТИТАНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Было исследовано влияние ионов железа на точность определения магния при применении поливинилового спирта в качестве стабилизатора. Найдено, что присутствие железа оказывает влияние только при отношениях к магнию, превышающих 3 : 100.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. M. Kolthoff, Biochem. Z., 1927, 185, 344.
2. E. L. Ludwig, C. R. Jonson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1942, 14, 11, стр. 895
3. С. С. Шрайбман, Заводская лабор., 1947, 13, стр. 930
4. H. A. J. Pieters, W. J. Haanssen, J. J. Geurts, Anal. Chim. Acta, 1948, 2, стр. 241.

5. Е. В. Сендал. Колориметрическое определение следов металлов. М.—Л., 1949, стр. 290.
6. Е. С. Бурксер, Н. Е. Федорова, Б. Б. Зайдас, Украинск. хим. журн., 1951, 27, вып. 1, стр. 1.
7. F. C. Neagy, Can. J. Research, 1948, 26E, стр. 295.
8. O. Glemser, W. Dautzenberg, Z. anal. Chem., 1952, 136, 4, стр. 254.
9. Н. Джонс. Высокомолекулярные соединения, 1945, вып. 4, стр. 68.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

И. А. КРЮКОВ

К МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВЕННЫХ, ИЛОВЫХ И ГОРНЫХ РАСТВОРОВ

В последние годы все большее внимание привлекают природные растворы, пронизывающие поверхностные слои земной коры: почвы, илы и осадочные горные породы.

Исследование состава почвенных, иловых и горных растворов принципиально возможно двумя путями: без отделения от твердой фазы и с выделением. Первый путь можно рассматривать только как полевской, хотя уже сейчас возможно потенциометрическое определение активностей отдельных ионов (водорода, хлора, натрия) непосредственно в пластичных почвах и илах. В настоящее время большее значение имеют методы исследования выделенных растворов. Для выделения растворов разработаны два основных метода: отпрессовывания и замещения жидкостями (преимущественно этиловым спиртом) [1]. В случае влажных грунтов с хорошей фильтрующей способностью может быть применен метод центрифугирования. Для этой цели предлагается конструкция пробирки из плексигласа с перфорированным дном и поддонником, в котором собирается раствор.

При исследовании почвенных, иловых и горных растворов важную роль играют методы их анализа. Так как количества выделяемых растворов могут быть очень малы, необходимо иметь в распоряжении микрометоды анализа.

Начинается анализ с измерения рН со стеклянным электродом [2] и затем проводится в определенной последовательности, позволяющей приближенно предвидеть концентрации определяемых ионов. Общая концентрация раствора ориентировочно оценивается по величине электропроводности, измеряемой в микрососуде [3]. В зависимости от найденной концентрации берется объем раствора, содержащий около 0.05 мг-экв., для определения суммы ионов хлора и сульфатных ионов с помощью водородного катионита. Мы применяли катионит СБС в трубочках с высотой слоя катионита 15 см и внутренним диаметром 8 мм. Катионит помещается на тампоне из стеклянной ваты. К нижнему оттянутому концу трубки присоединяется хлорвиниловая трубочка диаметром 3 мм, конец которой закрепляется в штативчике выше уровня катионита. Скорость фильтрации через катионит регулируется поднятием или опусканием конца хлорвиниловой трубочки. Для регенерации катионита через трубку из капельной воронки пропускается 50 мл 10%-й HCl в течение 20 мин. Кислота отмывается 200 мл дистиллированной воды в течение часа. Испытуемый рас-

твор в объеме не менее 5 мл фильтруется со скоростью 0.5 мл/мин., после чего катионит промывается 50 мл воды. Фильтрат продувается 5 мин. воздухом, лишенным углекислоты, и титруется 0.01 н. раствором буре из бюретки емкостью 5 мл со смешанным индикатором метиленаблау-метилрот.

Опыты, проведенные Г. П. Проценко, показали, что в этих условиях рабочая емкость катионита соответствует 0.5 мг-экв. на 1 г катионита. Таким образом, через одну колонку, содержащую 3 г катионита, можно пропускать без регенерации 30 проб воды по 5 мл с общей концентрацией 10 мг-экв./л.

Концентрация ионов хлора определяется потенциометрически в водно-уксусной среде [4].

Щелочность определяется титрованием в центрифужной пробирке со смешанным индикатором метиленаблау-метилрот при продувании. В той же пробе производится определение концентрации ионов кальция оксалатным методом с ацидиметрическим концом [5].

Концентрация магния определяется колориметрически с титановым желтым и поливиниловым спиртом в качестве защитного коллоида [6].

Сумма кальция и магния определяется титрованием трилоном Б с индикатором кислотным хром синне-черным [7].

Концентрация ионов натрия приблизительно определяется с помощью натриевого стеклянного электрода [8] и затем объемным цинкураниловым методом с восстановлением металлическим кадмием и титрованием серно-кислым церием с фенилатраниловокислым натрием в качестве индикатора [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Крюков, Современ. методы исслед. физ.-хим. свойств почв, 1947, 4, вып. 2, стр. 3—15.
2. П. А. Крюков, Гидрохим. материалы, 1954, 22, стр. 96—103.
3. П. А. Крюков, Гидрохим. материалы, 1954, 22, стр. 104—114.
4. П. А. Крюков, Гидрохим. материалы, 1954, 22, стр. 90—95.
5. П. А. Крюков, Современ. методы исслед. физ.-хим. свойств почв, 1947, 4, вып. 2, стр. 13.
6. М. П. Номикос, И. Я. Дегоник и П. А. Крюков, см. настоящий том, стр. 52—55.
7. П. П. Цыба, М. П. Бейсова и П. А. Крюков, см. настоящий том, стр. 44—48.
8. П. А. Крюков, М. М. Шульц, В. Э. Горемыкин, см. настоящий том, стр. 23—27.
9. П. А. Крюков и Е. Д. Коларова, Почвоведение, № 12, 1939, стр. 76—86.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

Н. А. КОМАРОВА

ВЫТЕСНЕНИЕ РАСТВОРОВ ИЗ ГРУНТОВ И ПОЧВ МЕТОДОМ ЗАМЕЩЕНИЯ ЖИДКОСТЯМИ

Непосредственное изучение грунтовых и почвенных растворов долгое время тормозилось отсутствием удовлетворительного метода их выделения. Предложенные в свое время методы в силу целого ряда недостатков не нашли широкого применения.

Метод вытеснения растворов замещением жидкостями в том виде, как он был предложен в 1907 г. Ищерековым, не был использован из-за таких

недостатков, как: незначительный процент вытеснения раствора, непригодность метода к почвам с незначительным процентом влаги, невозможность вытеснения раствора из почв тяжелых по механическому составу.

Задача настоящей работы заключалась в разработке доступной и пригодной для практического использования методики получения растворов из почв и грунтов методом вытеснения раствора замещением жидкостями. Для решения поставленной задачи основными вопросами явились повышение процента вытеснения раствора и увеличение скорости замещения.

Полнота вытеснения раствора тесно связана с характером вытеснителя, размерами трубок, в которых производится вытеснение раствора, и плотностью набивки грунта в трубке. Исследование вытесняющей способности жидкостей было проведено на песке, силикагеле и почве. Наилучшую вытесняющую способность показали две жидкости — диоксан и этиловый спирт, затем метиловый спирт, ацетон и вода. При выборе вытеснителя следует учитывать характер твердой фазы, из которой необходимо вытеснить раствор, и задачи исследования. Наиболее универсальными вытеснителями, пригодными для получения растворов из почв и грунтов, являются диоксан и этиловый спирт. Эти два вытеснителя можно использовать для получения растворов из тяжелых грунтов и почв и для исследований, в которых необходимо, помимо свободного раствора, вытеснить раствор связанный. Для песчаных грунтов, песчаных и супесчаных почв можно применять в качестве вытеснителей, кроме диоксана и этилового спирта, еще ацетон и метиловый спирт. При вытеснении растворов из песка, песчаных грунтов и почв в качестве вытеснителя, помимо ацетона и метилового спирта, можно употреблять еще и воду.

Другим фактором, влияющим на полноту вытеснения раствора, являются размеры употребляемых для работы трубок. Чем выше трубка, тем больше процент вытеснения раствора. Поэтому рекомендуется вытеснение вести в длинных узких трубках высотой от 1 до 1.5 м и внутренним диаметром 1.5—4 см. Скорость вытеснения раствора определяется природой самой почвы или грунта и величиной его влажности. Чем тяжелее и чем влажнее почва или грунт, тем медленнее вытесняется раствор.

Для сокращения продолжительности процесса вытеснения раствора и в целях более широкого использования метода применительно к различным типам почв и грунтов предложено добавление промытого кварцевого песка. Такой прием ускоряет процесс вытеснения раствора в желательной степени.

Степень однородности вытесняемого раствора изучалась путем определения концентрации последовательно выделившихся порций раствора. Опыты были проведены на трех образцах почвы, силикагеле и песке. Установлено, что состав последовательных фракций вытесняемого раствора может быть однороден или неоднороден в зависимости от природы почвы, из которой он выделяется. Для почв с хорошо развитой поверхностью, высокой степенью дисперсности, сильно гидратированных, там, где между твердой фазой и жидкой нет четкой границы раздела, состав последовательных фракций вытесненного раствора не однороден. Этот факт свидетельствует о наличии в почве категории раствора по своему составу и своим свойствам отличного от всей остальной массы раствора. Этот раствор имеет меньшую концентрацию по сравнению с раствором свободным.

Для почв грубо дисперсных, слабо гидратированных и сильно засоленных состав последовательных фракций вытесненного раствора однороден, так как в этих почвах преобладает раствор капилляров, а раствора свя-

заниго или нет, или количество его весьма мало по сравнению с раствором капилляров.

Степень неравномерности раствора зависит от коллоидно-химических свойств почвы и ее влажности. Чем меньше влажность почвы, тем меньше капиллярной формы раствора, тем меньше однородного раствора. Чем выше гидрофильность почвы, тем значительнее неравномерность раствора.

На основании проведенной работы рекомендуется следующая методика получения раствора вытеснением замещающими жидкостями. Взятый в поле образец почвы перемешивается с песком и загружается в трубку для вытеснения раствора. Почва загружается в трубку частями и каждая часть уплотняется деревянным, металлическим или стеклянным стержнем. Наполнять почвой трубку, так же как и перемешивать ее с песком, необходимо очень быстро, чтобы не допускать испарения влаги. Загруженная в трубку навеска почвы, перемешанная с песком, заполняет примерно $\frac{4}{5}$ объема трубки, остальная же свободная часть трубки заполняется вытесняющей жидкостью. Уплотнение почвы должно быть равномерным, обеспечивающим однородность столба почвы в трубке, отсутствие широких пор, незаполненных пространств, крупных комков. Легкие песчаные почвы следует уплотнить сильнее, глинистые — слабее.

Трубки, в которых производится вытеснение раствора, могут быть изготовлены из любого материала, стойкого в отношении продолжительного действия солевых растворов и вытесняющей жидкости, обеспечивающего отсутствие явлений поглощения, растворения, коррозии и обладающего механической прочностью.

Удобно работать с трубками из пластмассы. В работе были использованы трубки из оргилита следующей конструкции. Один конец трубки, через который идет загрузка, затачивается гладко, а на другом делается винтовая нарезка, при помощи которой трубка соединяется с муфтой, выточенной из эбонита. Устройство муфты таково, что она, с одной стороны, поддерживает металлическую перфорированную пластинку из нержавеющей стали, на которую помещается бумажный фильтр и которая служит как бы дном трубки, а с другой — под нее подводится стеклянная воронка, предназначенная для стока вытесняемого раствора. Муфта навинчивается на трубку, и металлическая пластинка вместе с фильтром оказывается плотно зажатой. Чтобы обеспечить герметичность в месте соединения трубки с муфтой, поверх бумажного фильтра и под металлическую пластинку помещается прокладка из тонкой эластичной резины. Конец стеклянной воронки при помощи резиновой трубки или пробки соединен с приемником почвенного раствора. Чтобы избежать возможного испарения выделяющегося раствора, между воронкой и приемником раствора вводится водяной затвор. В качестве приемников раствора можно использовать любую химическую посуду, которую удобно присоединить к трубке, с тем чтобы обеспечить герметичность системы и предохранить раствор от испарения. Чаще всего мы применяли приемники типа бюреток. Из таких приемников раствор по мере вытеснения отдельными частями сливается в общий приемник. Когда вытеснение раствора подходит к концу, необходимо раствор собирать небольшими порциями и, прежде чем сливать в общий приемник, качественно определять отсутствие следов вытеснителя. Для качественной пробы необходимы всего несколько капель испытуемого раствора и одна капля раствора $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Как только в вытесняемом растворе обнаруживаются следы вытеснителя, опыт прекращают, а часть раствора, содержащая следы вытеснителя, отбрасывается.

Методы анализа вытесненного раствора, если он получен в достаточном количестве, могут быть обычными, которые применяются при анализе водных вытяжек. В тех случаях, когда приходится иметь дело с растворами незначительной концентрации солей и небольшими объемами, необходимо анализ раствора вести микрометодами.

Почвенный институт им. В. В. Докучаева
Академии Наук СССР
Москва

И. Ю. СОКОЛОВ

КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ ГОСТ ПО МЕТОДАМ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОДЫ

Совет Министров СССР постановлением № 5359 от 31 декабря 1952 г. обязал министерства и ведомства пересмотреть в 1953 г. действующие стандарты, показатели которых устарели и не удовлетворяют современным требованиям, и обеспечить своевременную и качественную разработку новых стандартов.

Существующие ГОСТ по методам химического анализа воды (№№ 1030—41, 3351—46, 3687—47, 3688—47, 3820—47, 4011—48, 4151—48, 4152—48, 4192—48, 4245—48, 4386—48, 4389—48, 4595—49, 4774—49, 4974—49) необходимо пересмотреть или уточнить, так как:

- а) отдельные методы, рекомендованные ГОСТ, нельзя признать достаточно удачными;
- б) почти каждый ГОСТ нуждается в тех или иных уточнениях;
- в) следует внести в ГОСТ некоторые методы гидрохимического анализа, разработанные в последние годы.

Любой ГОСТ является весьма ответственным документом, требующим предельной четкости изложения материала и отсутствия каких бы то ни было ошибок. К сожалению, большинство рассматриваемых ГОСТ не удовлетворяет этим требованиям.

1. В ГОСТ встречаются неясности изложения, которые у недостаточно опытных аналитиков могут повлечь серьезные ошибки в производстве анализа. Наиболее существенной неясностью является область распространения и применения стандартов. Формулировка первого абзаца всех стандартов гласит, что стандарт распространяется на «методы определения компонента в воде источников водоснабжения и в воде хозяйственно-питьевых и промышленных водопроводов». Отсюда прямой вывод, что ГОСТ распространяются на всякие источники водоснабжения. В то же время при более детальном ознакомлении с ГОСТ следует предполагать, что они распространяются на определения компонентов в воде источников водоснабжения только для централизованного водоснабжения.

В качестве примеров многочисленных нечетких формулировок отдельных методических указаний можно привести следующие:

- а) при описании методики определения Na^+ цинкуранилацетатом (ГОСТ 4774—49) написано, что «к упаренной до объема 1—3 мл исследуемой воде добавляют 10—30 мл раствора цинкуранилацетата»; если, следуя этой прописи, аналитик к 3 мл воды добавит 10 мл раствора цинкуранилацетата, то он получит неполноту осаждения натрия;

б) При описании методики определения Mg^{++} ортооксинаполином (ГОСТ 3820—47) предложено титровать оксинаполином после добавления метилоранжа 0.1 н. бромид-броматным раствором до исчезновения и прибавлять избыток этого раствора в 1—2 мл, после чего избыток бромид-бромата оттитровать, добавляя подкисленный калий.

Необходимо отметить, что 1—2 мл бромид-броматного раствора обычно бывает недостаточно для достижения его избытка, так как окраска метилоранжа исчезает значительно раньше, чем весь оксинаполином будет бромирован.

2. Небрежность составителей и редакторов ГОСТ проявляется также в ряде противоречивых положений, просчетах и недонесенных опечатках. Например:

а) ГОСТ на полевые методы физико-химического анализа воды (1030—41) требует определять запах при температуре 20 и 40°, а ГОСТ на физические свойства воды (3351—46) — при 15—20 и 60°;

б) в ГОСТ на определение содержания ионов Cl^- (4245—48) указано, что колориметрическим методом (с дифенилкарбазидом) можно определять при содержании ионов Cl^- от 0 до 2 мг/л, в то время как стандартная шкала дана от 0 до 1 мг/л;

в) в ГОСТ на определение содержания ионов F^- (4386—48) говорится, что для приготовления стандартной шкалы при колориметрическом определении берется 10 цилиндров, в которые последовательно вносят 0.5, 1, 2, 3 и т. д. до 10 мл стандартного раствора; нетрудно убедиться, что цилиндров надо не 10, а 11;

г) в ГОСТ на определение содержания ионов SO_4^{2-} (4389—48) предлагается взять 200 мл испытуемой воды, прибавить 75 мл бихромата, затем соляной кислоты и аммиака для нейтрализации, а затем полученный раствор перенести в мерную колбу на 250 мл и «довести» до метки.

К числу явных просчетов и опечаток относятся:

а) в ГОСТ на определение содержания ионов Mg^{++} (3820—47) допущена полнейшая путаница в расчетах навесок для приготовления стандартного раствора Mg^{++} . Следуя указаниям стандарта, можно допустить десятикратную ошибку в определении;

б) в ГОСТ на определение содержания ионов NO_2^- (4192—48) допущен десятикратный просчет в навеске $AgNO_3$, идущего для приготовления стандартного раствора NO_2^- ;

в) в ГОСТ на определение содержания ионов F^- (4386—48) допущен десятикратный просчет (или опечатка) в приготовлении стандартного раствора F^- и проч.

3. Допускаемые расхождения между двумя параллельными определениями во многих ГОСТ не обуславливаются точностью применяемой методики:

а) при определении содержания ионов Mg^{++} объемно-аналитическим методом с известью допустимое расхождение дано в 2 мг ионов Mg на 1 л; для того чтобы достигнуть такой точности определения, следует производить титрование избытка извести при больших содержаниях Mg^{++} , когда на определение берется 25 мл, с точностью 0.02 мл, при полном отсутствии каких-либо других источников ошибок;

б) при определении жесткости олеатным методом (4151—48) допустимые расхождения даны в 0.05°, а эталоны для сравнения имеют интервал 1—1.5—2° жесткости и т. п.

4. Неудачна рекомендуемая в ГОСТ система вычислений по титрам и коэффициентам к титрам вместо более удобной и целесообразной системы вычислений по нормальностям растворов.

5. Одни и те же реактивы (в первую очередь растворы кислот и аммиака) без каких-либо достаточных оснований даются в различных ГОСТ в самых разнообразных концентрациях. Так, например, растворы соляной кислоты требуются в 9—10 различных концентрациях (уд. веса 1.12, 1:1, 2 н., 2.5 н., 5 н. и т. н.), серной кислоты в 6—7 концентрациях и т. н.

6. Ряд методов, рекомендованных ГОСТ, вообще нельзя признать удачным, а именно:

а) определение общей жесткости воды титрованием ее мыльным раствором (ГОСТ 4151—48), приготовленным из детского мыла; этот метод недостаточно точен и, судя по прописи, весьма продолжителен;

б) определение ионов Mg^{2+} объемно-аналитическим методом с осажждением Mg^{2+} известью (ГОСТ 3820—47);

в) определение ионов K^{+} объемно-аналитическим методом с нитритом кобальта (ГОСТ 4774—49).

В то же время за последние годы широко распространились новые, более экономичные методы гидрохимического анализа, которые могли бы быть рекомендованы после соответствующей обработки в качестве ГОСТ (объемное меркурометрическое определение ионов), например хлора — с дифенилкарбазидом в качестве индикатора, определение общей жесткости, кальция и магния комплексометрическими методами, определение ионов закисного железа с α - α' -динитридом и т. н.

Для переработки и уточнения указанных ГОСТ следует создать специальную комиссию, возглавляемую представителями Гидрохимического института АН СССР. Все вновь рекомендуемые методы должны быть перед их стандартизацией детально опробованы в крупнейших ведомственных гидрохимических лабораториях и одобрены Гидрохимическим институтом.

Всесоюзный Научно-исследовательский
институт гидрогеологии
и инженерной геологии
Москва

Т. И. ПОНОВА

КРИТИКА ГОСТ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ВОДАХ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА

При попытке использовать методы определения меди, свинца и цинка, предписанные соответствующими ГОСТ для определения этих элементов в воде источников водоснабжения и в воде хозяйственных, питьевых и промышленных водопроводов, нами был обнаружен ряд недостатков.

1. ГОСТ 4388—48. Определение содержания меди.

Предлагаемый ГОСТ метод определения меди основан на образовании не растворимого в воде соединения диэтилдитиокарбамата меди, бурого цвета, и колориметрировании получаемой довольно устойчивой суспензии по методу стандартных серий.

Для определения меди в бесцветных водах, содержащих очень малые примеси железа (до 7 мг/л), свинца (до 1 мг/л), марганца (до 2 мг/л), метод следует считать вполне пригодным.

Для определения меди в окрашенных водах и водах, содержащих мешающие определению элементы в больших, чем указано выше, количествах, метод, предложенный ГОСТ, следует изменить и применять опре-

деление меди в виде диэтилдитиокарбамата с экстрагированием полученного диэтилдитиокарбамата четыреххлористым углеродом.

2. ГОСТ 4614—49. Определение содержания свинца.

Для определения свинца ГОСТ предложен колориметрический метод определения его в виде сульфида в щелочной среде. Для достижения указанной ГОСТ чувствительности (0.1 мг/л Pb) 100—1000 мл исследуемой воды концентрируют упариванием до 50 мл.

Основной недостаток рекомендованного метода — его недостаточная чувствительность. Согласно ГОСТ 2874—45. «Вода питьевая. Нормы качества», концентрация свинца 0.1 мг/л является верхним пределом его допустимого содержания в питьевых водах, т. е. находится на пределе чувствительности метода. Нельзя признать удобным и удачным способом концентрирования вод упаривание иногда значительных объемов. В случаях даже слабо окрашенных вод это ведет к усилению окраски, мешающей дальнейшему определению.

Мы считаем более удобным способ концентрирования свинца путем предварительного выделения его из воды соосаждением с карбонатами кальция; однако этот прием не ведет к повышению чувствительности метода, поэтому желательна дальнейшая работа по усовершенствованию методов определения свинца в водах при малых его содержаниях.

3. ГОСТ 4387—48. Определение содержания цинка.

Метод определения, предложенный ГОСТ, не дает должной воспроизводимости результатов и поэтому встречает возражения. Определение по этому методу основано на осаждении оксихинолята цинка с последующим колориметрическим определением эквивалентного цинку количества оксихинолина. Отделение цинка от железа и алюминия, присутствующих обычно в природных водах и также образующих не растворимые в воде соединения с оксихинолином, осуществляется, согласно прописи ГОСТ, при осаждении цинка в присутствии тартрат- или цитрат-ионов, удерживающих алюминий и железо в растворе.

Для определения магния ГОСТ предложено производить повторное осаждение оксихинолята цинка при определенной кислотности среды. Нужное значение pH (около 6.2) достигается нейтрализацией солянокислого раствора ацетатом натрия по индикатору метиловому красному.

Проведенными опытами установлено, что при указанных условиях не происходит полного разделения цинка и магния, а в более кислой среде наблюдаются потери цинка.

Для приготовления шкалы стандартных растворов, в ГОСТ описывается упрощенный способ обработки чистых растворов соли цинка. Если же при приготовлении этой шкалы производить все операции, предписанные для обработки исследуемых вод, шкала получается бледная и нечеткая. Это обстоятельство указывает также на потери цинка в процессе определения. Кроме непригодного по существу метода определения, ГОСТ допущен ряд неточностей: неверный расчет навески соли цинка для приготовления основного стандартного раствора и др.

На основании вышесказанного мы считаем, что предлагаемая пропись определения цинка неприемлема и ГОСТ 4387—48 следует отменить. Колориметрических методов определения цинка, пригодных для анализа природных вод, в настоящее время не описано, и лучшим способом следует считать полярографическое его определение.

Всесоюзный Научно-исследовательский
институт гидрогеологии
и инженерной геологии
Москва

Б. А. СКОПНИЦЕВ

ОБЗОР ОПУБЛИКОВАННЫХ МЕТОДОВ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В некоторых зарубежных журналах по аналитической химии регулярно помещаются сводки работ, посвященных методам гидрохимического анализа. Ниже приводится изложение основных выводов, сделанных на основании ознакомления со сводками, составленными по работам, опубликованным за период с 1945 по 1952 г.

Общее число работ, рассмотренных в этих сводках, — 683, из них на долю советских работ приходится лишь 58 наименований. Эта цифра намного ниже действительного числа опубликованных советских работ по данному разделу гидрохимии за указанное время; таким образом, и в данном случае имеет место замалчивание советских работ, что проявляется и в других дисциплинах. В то же время проведенное ознакомление с зарубежными работами в области методики гидрохимического анализа указывает на значительное преимущество в ряде разделов, именно, советских исследований.

1. Для качественного и полуколичественного анализа надо считать весьма перспективным применением хроматографии на фильтровальной бумаге по аналогии с тем, как это применяется для определения органических соединений. Данный прием особенно интересен для обнаружения микроэлементов и, в частности, ряда металлов.

2. Большое внимание уделяется дальнейшей разработке и уточнению объемных и потенциометрических методов анализа и среди них микрообъемных методов. В данном направлении немалое число работ посвящено комплексометрическим методам определения общей жесткости Са, Mg и вообще двухвалентных металлов (определение с этилендиаминтетраацетатом натрия).

3. Попрежнему много работ уделяется колориметрическим (и нефелометрическим) методам анализа, особенно с применением ряда новых органических реактивов (Si, Al, Fe, Cu, Mn, Pb, Zn, B, NH₃, NO₂, NO₃, Se, P, Cl₂, O₂, Ca, Mg, Na, K). Для увеличения чувствительности и точности колориметрического определения рекомендуется проводить измерения при помощи соответствующей оптической аппаратуры: фотометров, электрофотометров, спектрофотометров и т. д.

4. Для определения микроэлементов рекомендуется применение спектроскопических методов исследования и, в частности, метода пламенной фотометрии — для определения Na, K, Li, Ca, Sr.

5. Ряд работ посвящен применению в гидрохимии полярографических методов анализа (определение Al, Si, Na, Li, Cu, Pb, Zn, Cl, J, O₂).

6. Широкое распространение имеет применение поппообменников при определении суммы катионов и общей суммы солей, при определении отдельных ионов и т. д.

7. В отношении определения органического вещества описаны варианты ряда известных методов.

8. Для колориметрического определения pH предложены новые индикаторы; описаны также новые варианты основных формул, позволяющих находить pH и количество CO₂ путем расчета по содержанию соответствующих компонентов.

В заключение необходимо указать на желательность восстановления регулярной публикации в «Гидрохимических материалах» библиографии

по всем разделам гидрохимии. Кроме того, несомненно, полезным надо считать опубликование специального соответствующего библиографического указателя по всем напечатанным работам гидрохимии за все послевоенные годы.

Морской гидрофизический институт
Академии Наук СССР
г. Любанино

Г. С. КОНОВАЛОВ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРАТНЫХ ИОНОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОДЫ

Среди редких и рассеянных элементов, так называемых микроэлементов, одно из первых мест по своему значению занимает бор. Он имеет прежде всего важное агрономическое значение. В настоящее время борные удобрения широко применяются в сельском хозяйстве для увеличения урожайности сахарной свеклы, хлопка, льна, горчицы и других культур.

Наряду с этим бор имеет также важное значение в геохимии. Так же как бром и йод, он является постоянным спутником вод, сопровождающих нефть. Это обстоятельство используют в работах, связанных с поисками новых месторождений нефти. По концентрации бора определяют условия формирования водоемов и источников, их дальнейшую жизнь. Этим объясняется большой интерес в настоящее время к вопросам методики определения малых количеств бора. Содержание бора в реках, почвах, растениях очень невелико — порядка 10^{-6} — $10^{-2}\%$. Определение таких малых количеств сопряжено с большими трудностями.

Для определения бора при анализе воды заслуживают внимания следующие методы, которые просты по выполнению и в то же время дают необходимую точность:

- 1) объемный метод, основанный на определении бора (в виде борной кислоты) в присутствии многоатомного спирта;
- 2) колориметрический метод с хинализарином.

МЕТОД ПРЯМОГО ТИТРОВАНИЯ БОРАТНЫХ ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Метод впервые был предложен акад. В. Г. Хлопковым в 1917 г. для определения сравнительно больших количеств бора в минеральных источниках. В дальнейшем рядом исследователей он был уточнен и приспособлен к определению малых количеств бора в растворах — порядка 2 мг/л.

Наиболее распространен вариант объемного метода, описанный Н. В. Тагеевой [1]. По этому методу исследуемый раствор объемом 40 мл подкисляют соляной кислотой по метиловому красному. После кипячения для удаления углекислого газа раствор нейтрализуют сначала по метиловому красному, а затем добавляют индикатор феноловый красный и доводят величину pH раствора до 7.6. Это начальная точка титрования. Затем добавляют 1 г маннита и снова дотитровывают раствором гидроксида бария до pH 7.6. Такое последовательное добавление маннита и дотитрование повторяют до тех пор, пока добавление маннита не будет вызывать изменения окраски. Для предохранения раствора от попадания в него

углекислого газа из воздуха колбу закрывают пробкой, к которой присоединена трубка с натронной известью. Однако такое предохранительное устройство полностью не устраняет возможности попадания в раствор углекислого газа, так как во время титрования приходится несколько раз открывать пробку при добавлении маннита.

Более надежным является титрование борной кислоты в непрерывном токе воздуха, очищенного от углекислого газа. Для осуществления этого метода нами был сконструирован сосуд для титрования с пористым дном [2].

Методика определения кратко состоит в следующем. Исследуемый раствор помещают в сосуд для титрования, прибавляют несколько капель метилового красного и подкисляют соляной кислотой. Через раствор пропускают воздух, очищенный от углекислого газа. В случае ослабления розовой окраски добавляют еще соляную кислоту до отчетливо кислой реакции раствора. Через 10—15 мин. ток пропускаемого воздуха уменьшают, раствор нейтрализуют, вначале ориентируясь на изменение окраски метилового красного, а затем добавляют несколько капель фенолового красного и доводят величину pH раствора до 7.6, сравнивая окраску раствора с буферной смесью по Мак-Ильвену [3]. От этой начальной точки проводят титрование в непрерывном токе очищенного от CO_2 воздуха с добавлением по 5 мл 15%-го раствора маннита и дотитровыванием исследуемого раствора до исходной точки pH 7.6. Вследствие продувания исследуемого раствора током воздуха, очищенного от CO_2 , и применения для титрования раствора 0.01 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, этим методом можно определять бор с точностью до 5% еще при содержании 0.4 мг/л.

Другие ионы, обычно присутствующие в природных водах, даже в больших концентрациях, не влияют на точность определения бора этим методом.

Ионы кремневой и фосфорной кислот в концентрациях соответственно до 100 мг/л SiO_2 и до 50 мг/л HPO_4^{2-} также не влияют на точность определения.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ХИНАЛИЗРИНОМ

Этот метод рекомендуется для определения малых количеств бора (меньше 0.004 мг во взятой пробе).

Методика кратко состоит в следующем. Исследуемый раствор выпаривают с добавлением поташа. Сухой остаток прокалывают для удаления мешающих определению нитратов и органических веществ. Прокаленный остаток обрабатывают 0.36 н. раствором серной кислоты. 1 мл прозрачной части раствора помещают в цилиндр для колориметрирования с притертой пробкой. Добавляют 9 мл дымящей серной кислоты с концентрацией 98.5% H_2SO_4 и после охлаждения добавляют 0.01%-й раствор хинализарина в 92.5%-й серной кислоте. Изменение окраски от сиреневой к синей сравнивают с цветной шкалой стандартных растворов, приготовленной в таких же условиях, как и исследуемый раствор. Основным условием метода являются одинаковая высота столбов колориметрируемых растворов и одинаковая концентрация серной кислоты в растворах, равная 92.5% H_2SO_4 .

Работа с дымящей серной кислотой (98.5% H_2SO_4) сопряжена с большими неудобствами, так как трудно хранить такую кислоту с неизменной концентрацией.

Для растворения сухого остатка вместо 0.36 н. серной кислоты, нами применялась концентрированная серная кислота (72—80% H_2SO_4). В ре-

зультате этого удалось заменить 98.5%-ю серную кислоту обычной продажной серной кислотой (94—95%).

Для соблюдения неизменной концентрации серной кислоты в колориметрируемых растворах, равной 92.5%, кислоту, которой растворяют сухой остаток, берут определенной концентрации, рассчитываемой по формуле

$$C_2 = \frac{C(V_1 \cdot d_1 + V_2 \cdot d_2) - C_1 \cdot V_1 \cdot d_1}{V_2 \cdot d_2},$$

где C_2 — искомая концентрация кислоты, применяемая для растворения сухого остатка; V_2 — количество этой кислоты, которое берут для растворения (1 мл); d_2 — ее удельный вес; V_1 — количество добавляемой продажной кислоты известной концентрации (9 мл); d_1 — удельный вес этой кислоты; C — концентрация кислоты в колориметрируемом растворе (92.5%-я H_2SO_4); C_1 — концентрация продажной серной кислоты (определяется титрованием).

Так как в уравнении имеется два неизвестных (C_2 и d_2), то C_2 вычисляют методом приближения: задаются значением d_2 , по которому находят C_2 , затем по справочным таблицам [4] находят значение d_2 по вычисленному C_2 . По новому значению d_2 снова вычисляют C_2 . Вычисление повторяют до тех пор, пока d_2 , а следовательно и C_2 , не получат одинаковых значений для двух последующих вычислений. Обычно уже после третьей подстановки получается правильное значение C_2 .

Этим методом можно определять до 0.5 γ бора по взятой пробе природной воды с точностью 0.5 γ.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРАТНЫХ ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Как объемный метод, так и колориметрический хинализариновый метод определения бора в воде в экспедиционных условиях до сих пор нет удовлетворительного метода. Вместе с тем, во многих случаях необходимо, хотя бы приблизительно, определять содержание бора в природной воде непосредственно у места взятия пробы.

В литературе имеются указания, что наиболее чувствительной и специфичной реакцией на анион борной кислоты является реакция с маннитом в присутствии бромтимолового синего. Механизм реакции состоит в образовании маннитоборной кислоты вследствие добавления маннита к нейтрализованному исследуемому раствору, содержащему борат-ион. При этом сильно увеличивается концентрация водородных ионов, так как степень диссоциации маннитоборной кислоты в 10 000 раз выше по сравнению с обычной борной кислотой. Повышение концентрации водородных ионов изменяет окраску индикатора бромтимолового синего, что свидетельствует о присутствии боратных ионов. Эта же реакция используется и в объемном методе, но с другим индикатором.

Рекомендуется следующая методика.

100 мл исследуемой природной воды помещают в коническую колбу емкостью 150 мл, добавляют бромтимоловый синий (2 мл 0.05%-го раствора), раствор подкисляют соляной кислотой и продувают в течение 15 мин. воздухом, очищенным от CO_2 . Затем колбу закрывают пробкой, в одно отверстие которой вставлена стеклянная трубка, наглухо соединенная с колориметрическим цилиндром [5], находящимся в опрокинутом положении по отношению к колбе. Через другое отверстие в пробке, кото-

рое сейчас же закрывают, добавляют раствор щелочи или кислоты для доведения величины рН исследуемого раствора до 7.6. После каждого добавления отверстие в пробке закрывают, раствор взбалтывают, колбу опрокидывают, дают раствору перелиться в колориметрический цилиндр и сравнивают с окраской буферного раствора с рН 7.6.

При доведении рН раствора до 7.6 через отверстие в пробке добавляют 10 мл 15%-го маништа, отверстие закрывают, раствор взбалтывают, дают ему перетечь в колориметрический цилиндр и полученную окраску сравнивают с набором буферных растворов в таких же колориметрических цилиндрах. Затем по калибровочной кривой находят содержание бора в исследуемой природной воде.

ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОЙ КРИВОЙ

В восемь колб, соединенных с колориметрическими цилиндрами, помещали по 100 мл раствора с известным содержанием бора от 0 до 0.021 мг, с разницей в содержании бора соседних растворов, равной 0.003 мг.

Растворы подготавливали для колориметрирования теми же приемами, что и при исследовании природной воды. После добавления раствора маништа полученную окраску сравнивали с набором буферных растворов, приготовленных в интервале рН от 7.6 до 7.0 с разницей в 0.1 между соседними буферными растворами. Оказалось, что в этих границах рН существует следующая прямолинейная зависимость между содержанием бора и величиной рН раствора:

Содержание бора (в мг)	рН
0.000	7.6
0.003	7.5
0.006	7.5—7.4
0.009	7.4
0.012	7.4—7.3
0.015	7.3
0.018	7.3—7.2
0.021	7.2

Таким образом изменение содержание бора на 0.003 мг изменяет величину рН раствора на 0.05. Эта зависимость позволяет построить калибровочную кривую и в полевых условиях по величине рН находить содержание бора в природных водах.

Метод позволяет определять содержание бора от 0 до 0.21 мг/л с точностью 0.003 мг.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Тагеева. Журн. прикл. химии, 1935, 8, стр. 528—535.
2. Г. С. Коновалов. Сосуд для титрования. Заводская лабор., 1952, 7, стр. 892.
3. Х. Т. С. Бриттон. Водородные ионы. ОНТИ, Л., 1936, стр. 212.
4. Ю. Ю. Журье. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госиздат, 1947.
5. Г. С. Коновалов. К методике колориметрического определения активности водородных ионов (см. настоящий сборник, стр. 18).

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

А. А. ЗЕНИН

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ФТОРА
ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Важное физиологическое действие соединений фтора на растительные и животные организмы и, в частности, на организм человека заставляет систематически изучать содержание в питьевых водах ионов фтора, количество которых в воде рек, озер и артезианских колодезь Советского Союза колеблется в основном в пределах 0.05—1.0 мг/л.

Количественное определение ионов фтора в анализируемом растворе состоит из двух этапов: предварительного выделения их из анализируемого раствора и собственно самого определения ионов фтора тем или иным методом.

1. ВЫДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ФТОРА ИЗ АНАЛИЗИРУЕМОГО РАСТВОРА

Выделение ионов фтора можно произвести различными путями: осаждением в виде трудно растворимого соединения, отгонкой в виде четырехфтористого кремния, отгонкой в виде кремнефтористоводородной кислоты и отгонкой в виде трехфтористого бора или борофтороводородной кислоты.

Этим методам всегда предшествует предварительная подготовка, заключающаяся в выпаривании анализируемого раствора досуха, с последующим прокаливанием сухого остатка.

Предварительная подготовка и отгонка ионов фтора требует продолжительного времени для их выполнения, поэтому автором проведено исследование по применению катионита для извлечения ионов фтора из анализируемого раствора.

Для извлечения ионов фтора из анализируемого раствора применялся катионит (сульфоуголь «К» Воскресенского химкомбината), насыщенный ионами тория.

Для получения Th[катионита] через H[катионит] пропускали 0.34 н. раствор ThCl_4 до полного насыщения, т. е. до проскока ионов тория в фильтрат.

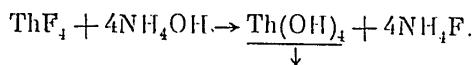
На полноту извлечения ионов фтора Th[катионитом] из раствора оказывает влияние скорость пропускания раствора через Th[катионит]. Найдено, что для 100%-го извлечения ионов фтора при концентрации их меньше 1 мг/л анализируемый раствор можно пропускать со скоростью 1100 мл/час, при концентрации 2 мг/л — 1000 мл/час, при концентрации 6 мг/л — 900 мл/час и при концентрации 10 мг/л — 750 мл/час.

Для извлечения ионов фтора из Th[катионита] последний обрабатывали раствором гидроокиси аммония, который имеет преимущество перед гидроокисью натрия и калия в том, что не извлекает из катионита алюминий, мешающий определению, и лишь слабо действует на катионит.

Оптимальной концентрацией гидроокиси аммония является 1 н. раствор при содержании до 2 мг/л ионов фтора и 0.5 н. раствор при содержании меньше 1 мг/л ионов фтора.

Для количественного извлечения ионов фтора из Th[катионита] достаточно 40 мл 0.5 н. раствора гидроокиси аммония.

Процесс извлечения ионов фтора из Th[катионита] может быть представлен схематически уравнением



Данная реакция идет слева направо, так как произведение растворимости $L_{\text{Th}(\text{OH})_3} = 1 \cdot 10^{-50}$ [1], в то время как произведение растворимости $L_{\text{ThF}_3} = 1.7 \cdot 10^{-18}$ [2].

При определении 0.4—0.8 мг/л ионов фтора колориметрическим методом после извлечения их из Th[катионита] ошибка колеблется в пределах 0.0—25.0%.

Колориметрическому определению ионов фтора мешает катионит, растворившийся в гидроокиси аммония. Поэтому определение ионов фтора непосредственно после извлечения их из Th[катионита] может быть рекомендовано лишь в качестве предварительного определения в экспедиционных условиях. Для более точного определения ионов фтора необходимо после извлечения из Th[катионита] производить отгонку фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты. При применении отгонки ошибка определения ионов фтора колориметрическим методом снижается до 0.0—7.5%.

В случае применения катионита для выделения ионов фтора время, требуемое на определение, сокращается с 13 до 5½ час., а также устраняется необходимость доставки в лабораторию пробы воды, так как на месте отбора пробы воду можно пропустить через Th[катионит].

2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ ТОРИЙ-АЛИЗАРИНОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ФТОРА

Наиболее распространенным из колориметрических методов определения ионов фтора в природных водах является циркон-ализариновый метод, предложенный Санчесом и модифицированный многими исследователями: В. В. Даниловой, С. В. Моисеевым и М. М. Райнисом [3] и др.

В 1943 г. Тальвини [4] описал колориметрический торий-ализариновый метод, основанный на способности ионов тория образовывать окрашенный лак при взаимодействии с Na-ализаринсульфонатом. В присутствии же ионов фтора лак изменяет окраску в результате взаимодействия между ионами тория и фтора, с образованием малорастворимой соли фторида тория.

Нами было изучено влияние различных факторов на результаты определения ионов фтора этим методом.

Изучение влияния солей на результаты определения ионов фтора показывает различное влияние отдельных ионов. Из катионов наименьшее влияние на результаты определения ионов фтора оказывают ионы натрия, затем, в порядке увеличения влияния, ионы магния, кальция и алюминия. Из анионов наименьшее влияние оказывают нитратные ионы, затем ионы хлора и сульфатные ионы. Наибольшее влияние из всех ионов (как катионов, так и анионов) оказывают сульфатные ионы. Даже при определении в исследуемом растворе сульфатных ионов в 0.000 1 мол./л ошибка определения ионов фтора достигает нескольких десятков процентов.

Величина pH раствора имеет большое значение при определении ионов фтора колориметрическим торий-ализариновым методом. Ионы водорода и ионы фтора одинаково обесцвечивают окраску торий-ализаринового лака. Поэтому необходимо устанавливать при помощи буфера одну и ту же величину pH как в стандартных, так и в исследуемых растворах.

Время, прошедшее от приливания растворов до колориметрирования, не оказывает влияния на результаты определения ионов фтора; определение может быть выполнено как через полчаса, так и в течение 6 суток.

Кроме того, в торий-ализариновый метод автором внесены видоизменения, упрощающие определение ионов фтора и повышающие его точность до 0.01 мг/л.

После сравнения торий-ализаринового метода в нашем видоизменении с циркон-ализариновым методом Монсеева и Райниса выявлены следующие преимущества торий-ализаринового метода.

1. При проведении определения ионов фтора по торий-ализариновому методу разница в окраске соседних образцов стандартных растворов гораздо отчетливее, чем это наблюдается по циркон-ализариновому методу.

2. По торий-ализариновому методу не требуется нагревания растворов для ускорения достижения равновесия между ионами тория, фтора и Na-ализаринсульфонатом, в то время как по циркон-ализариновому методу требуется нагревание растворов до кипения.

3. По торий-ализариновому методу равновесие между ионами тория, фтора и Na-ализаринсульфонатом устанавливается через полчаса после приготовления растворов, тогда как по циркон-ализариновому методу на это требуется не менее 4 час.

4. Торий-ализариновый лак более устойчив, чем циркон-ализариновый.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Кольтгоф и В. А. Стенгер, Объемный анализ, ч. I. Госхимиздат, 1950.
2. A. Seidel. Solubilities of inorganic and metal organic compounds, I, 1940.
3. С. В. Монсеев. Фтор в питьевой воде и его санитарное значение. 1937.
4. N. A. Talvite, Ind. Eng. Chem, Anal. Ed., 15, 1943, стр. 621.

Гидрохимический институт Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

И. А. ГОНЧАРОВА

О МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ БРОМА И ИОДА ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

1. Настоящее сообщение является дополнением к сделанному ранее на V совещании по гидрохимии в 1951 г.

2. Определение Br' и I' в природной воде представляет интерес для бальнеологии, инженерной геологии, геологической разведки, в вопросах формирования вод и др.

3. Определение ионов брома и иода при совместном присутствии в условиях гидрохимического анализа выполнялось следующим путем.

В одной части раствора определялось общее содержание ионов брома и иода объемным, подометрическим методом, после окисления их в бромат и подат. В другой части раствора определялось содержание ионов иода объемным подометрическим методом, после окисления его бромной водой в подат.

Содержание Br' вычислялось по разности.

В результате выполненных опытов, уточняющих существующие условия определения Br' и I' , установлено, что указанный метод позволяет определять ионы брома и иода в присутствии большого содержания хлора

с достаточной точностью ($\pm 7.0\%$) при чувствительности метода, равной 10^{-6} г, Br' и J' .

4. Определение Br' и J' в растворах, содержащих другие вещества (например природной воде), требует предварительной подготовки.

Применяемая подготовка воды к анализу существенно отличается от обычно практикуемой большинством авторов.

Магний-ион, мешающий определению, осаждается едкой щелочью и отделяется фильтрованием через воронку с пористой стеклянной пластиной № 4. Освобожденный от магния фильтрат сгущают, прокаливают для удаления органических веществ и обрабатывают горячей водой для извлечения ионов BrO_3^- и JO_3^- .

Обработка осадка спиртом применяется лишь в исключительных случаях (например при анализе рапы).

Изменения, внесенные в схему подготовки воды к анализу, упрощают анализ в техническом отношении и увеличивают точность определения ионов Br' и J' .

5. Для выполнения определения ионов брома и йода принятым методом в водах, содержащих от 10^{-6} г/л Br' и J' и более, требуется объем воды 1.0—2.0 л.

При определении в воде содержания ионов Br' и J' в количествах, выраженных десятими долями микрограмма, рекомендуется выполнять определение с предварительным добавлением точно известных содержаний ионов Br' и J' .

6. Пронись определения ионов Br' и J' , составленная в результате выполненного исследования, проверена на природных водах различного происхождения (пресных и соленых) и водных вытяжках (почв и соленого пла). Точность определения ионов Br' и J' в природных водах была установлена опытами с добавкой определенных количеств этих ингредиентов к воде и без добавки их. Погрешность определения находилась в пределах точности метода.

Гидрохимический институт
Академии Наук СССР
г. Новочеркасск

РЕЗОЛЮЦИЯ

СЕДЬМОГО ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ВОПРОСАМ МЕТОДИКИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ, СОСТОЯВШЕГОСЯ 10—13 МАЯ 1953 г. В ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ АН СССР В НОВОЧЕРКАССКЕ

А. По заслушанным докладам

1. По докладам П. А. Крюкова и Б. А. Скопничева об основных путях развития современной гидрохимической методики

Совещание считает совершенно необходимым обеспечение дальнейшего интенсивного развития следующих направлений в методике гидрохимического анализа:

1) аппаратурно-приборное направление (колориметрия, нефелометрия, электрофотометрия, спектрофотометрия, спектральный анализ, люминесцентный анализ, электрометрия, полярография);

2) внедрение в лабораторную аналитическую практику новых органических реактивов и индикаторов;

3) внедрение в лабораторную аналитическую практику ионитов и других адсорбентов и обменителей;

4) дальнейшее развитие и внедрение в практику полумикро- и микро-методов для замены или макрометодов.

5) дальнейшее развитие полевых методов исследования природных вод;

6) развитие методов анализа газов природных вод;

7) развитие методов исследования грунтовых, почвенных, грязевых и горных растворов;

8) развитие химических, физических и физико-химических методов исследования органического вещества в пресных и соленых водах;

9) развитие методики исследования тяжелых металлов в пресных водах.

В связи с большей ролью методических вопросов в развитии гидрохимии совещание обращается к Гидрохимическому институту с просьбой составить и опубликовать в самом ближайшем времени сборник работ по методике гидрохимического анализа с учетом последних достижений в этой области.

II. По докладам А. А. Резникова, П. Ю. Соколова о полевых гидрохимических лабораториях

Совещание отмечает:

1) автором полевых гидрохимических лабораторий Всесоюзного Геологического института (ВСЕГЕИ) А. А. Резниковым проделана большая работа по разработке методики полевого анализа воды и конструкции различных систем полевых лабораторий; полевые гидрохимические лаборатории ВСЕГЕИ получили широкое распространение и хорошо зарекомендовали себя при проведении работ, связанных с изучением природных вод при гидрохимических исследованиях и подготовке кадров гидрогеологов;

2) совещание считает необходимым увеличить в несколько раз выпуск всех четырех типов полевых гидрохимических лабораторий ВСЕГЕИ:

а) тип 1950 г.;

б) для анализа воды в неких маршрутах;

в) для определения неустойчивых компонентов;

г) для определения специфических компонентов нефтяных вод;

3) рекомендовать автору полевых гидрохимических лабораторий ВСЕГЕИ продолжить дальнейшее усовершенствование полевых лабораторий с учетом замечаний, высказанных на совещании в отношении модернизации методов;

4) рекомендовать фабрике полевого снаряжения Министерства металлургии СССР выпуск опытной серии полевых лабораторий для определения неустойчивых компонентов с комплектом сухих реактивов системы Всесоюзного Научно-исследовательского института гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИИГЕО);

5) рекомендовать заводу Геологоразведка Министерства машиностроения СССР массовый выпуск колориметров КПЛ-2 с гидрохимическим набором.

III. По докладам чл.-корр. АН УССР Е. С. Бурккера, М. Г. Вазяшко и А. П. Соколовой, М. Г. Гуревича и Т. Ф. Губиной

Совещание с удовлетворением отмечает широкий гидрохимический подход к изучению грунтов, грунтовых и атмосферных вод в докладе Е. С. Бурккера, большое методическое значение этих работ и выражает пожелание о дальнейшем развитии этих работ.

Отмечается необходимость дальнейшего развития работ по методике анализа соляных вод (М. Г. Валяшко и А. И. Соколова), нефтяных вод (Т. Ф. Губина) и газов, растворенных в подземных водах (М. Г. Гуревич).

IV. По докладам М. П. Полякова, Н. П. Цыба, М. И. Бейсовой и Н. А. Крюкова, А. А. Зенна, Л. А. Петронавловской, Л. П. Позинкое, Н. Я. Дегоник и Н. А. Крюкова по применению органических реактивов и индикаторов

Совещание отмечает:

- 1) применение органических реактивов и индикаторов является наиболее эффективным путем разработки наиболее простых, быстрых и пригодных в полевых условиях методов анализа природных вод;
- 2) успехи, сделанные в этом отношении в гидрохимическом анализе, и необходимость дальнейшего форсирования этих работ.

V. По докладам М. П. Полякова, Ф. Л. Горбенко, Г. С. Коновалова, Н. А. Гончаровой, В. Л. Хухи, А. А. Зенна, Ю. С. Шидловской-Овчинниковой, А. И. Казьмина по применению микрометодов в гидрохимическом анализе

Совещание отмечает:

- 1) чрезвычайную актуальность и целесообразность применения микрометодов и полумикрометодов в гидрохимическом анализе в целях замены ими макрометодов и необходимость дальнейшего форсирования работ в этом направлении;
- 2) имеющиеся достижения по разработке системы микрометодов гидрохимического анализа, в особенности в работах М. П. Полякова;
- 3) необходимость срочного издания работ М. П. Полякова по новой технике микротитрования и микрометодике гидрохимического анализа.

VI. По докладам Д. Н. Иванова и Б. А. Скопинцева по оптическим методам анализа

Совещание придает очень большое значение развитию количественных методов спектрального анализа и с большим удовлетворением констатирует достижения Почвенного института имени В. В. Докучаева в разработке пламенно-фотометрического анализа; отмечает целесообразность применения спектрофотометрических методов для определения и характеристики органического вещества в природных водах.

VII. По докладам А. И. Крюкова, М. М. Шульц, В. Э. Горемыкина, Н. И. Воробьева, Д. И. Эристави и Э. И. Ивановой по электрометрическим методам гидрохимического анализа

Совещание отмечает:

- 1) целесообразность и эффективность дальнейшего внедрения электрометрических методов в гидрохимический анализ, как важный этап модернизации последнего;
- 2) большие успехи в этом отношении, достигнутые Лабораторией методики физико-химических исследований Гидрохимического института (работы по электропроводности, по применению стеклянных электродов с водородной и натриевой функцией и др.), а также фундаментальную работу Н. И. Воробьева;
- 3) значение работ Д. И. Эристави по определению окислительно-восстановительного потенциала в природных водах.

VIII. По докладам Н. А. Крюкова и Н. А. Комаровой по методике выделения и анализа грунтовых, почвенных и горных растворов

Совещание отмечает большую важность изучения растворов, пропитывающих осадки водоемов, почвы, горные породы и грязи, как непосредственно отражающих химизм протекающих в этих объектах процессов. В связи с этим особенно актуальными являются работы по методике выделения и химического исследования этих растворов. Совещание с удовлетворением отмечает уже достигнутые в этом направлении успехи и считает настоятельно необходимым дальнейшую разработку этих методов.

IX. По докладам И. Ю. Соколова и Т. Н. Поиновой о дефектах ряда ГОСТ по химическому анализу воды

Совещание считает, что стандарты на методы исследования питьевых и промышленных вод необходимы лишь для некоторых определенных случаев — контроля за централизованным питьевым и промышленным водоснабжением и некоторых других. Ввиду большой ответственности таких стандартов, последние должны быть безупречны в научном отношении и очень точно сформулированы и отредактированы. Между тем большинство ГОСТ на методы исследования воды имеют очень крупные недостатки как в отношении принятой методики, так и редакционного оформления их.

Совещание считает необходимым просить Управление по делам стандартов при Совете Министров СССР пересмотреть существующие стандарты по методам анализа воды и более широко привлекать к их составлению и апробации соответственные научные организации и в первую очередь Гидрохимический институт Академии Наук СССР, как наиболее компетентное в этом отношении учреждение в Союзе ССР.

Совещание считает также необходимым составление ГОСТ на определение нитратов в природных водах.

Б. По организационным вопросам

Совещание считает необходимым:

- 1) срочное издание сборника расширенных рефератов настоящего Совещания и регулярный выпуск «Гидрохимических материалов» (не менее двух томов в год);
- 2) возобновить ходатайство перед Президиумом Академии Наук СССР о предоставлении Гидрохимическому институту права присвоения ученых степеней кандидатов и докторов химических наук;
- 3) обратиться в Госплан СССР и Президиум АН СССР с просьбой о принятии мер к резкому улучшению снабжения химических лабораторий современным лабораторным оборудованием, в частности мерной посудой и реактивами, в особенности органическими реактивами и индикаторами; просить Госплан СССР обязать Институт реактивов организовать производство органических реактивов и индикаторов для аналитических целей с расчетом удовлетворения запросов советских химических лабораторий; обратиться в Министерство химической промышленности СССР с просьбой о скорейшем выпуске органических реактивов, индикаторов и поглотителей для гидрохимического анализа (список прилагается);
- 4) обратиться на завод Геологоразведка Министерства машиностроения СССР с просьбой о выпуске походной аппаратуры для определения электропроводности в природных водах;
- 5) поднять перед соответственными производственными организациями вопрос о необходимости выпуска ацетиленовых газогенераторов для пламенной фотометрии.

РАБОТЫ ВСЕСОЮЗНОЙ ДИСКУССИИ ПО ВОПРОСАМ ФОРМИРОВАНИЯ
СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД
(14—16 МАЯ 1953 г.)

О. А. АЛЕКИН

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ПРИ ОТКРЫТИИ ДИСКУССИИ
ПО ФОРМИРОВАНИЮ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД
(14 мая 1953 г.)

Предельно сжатые по форме, но глубокие по содержанию решения XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза ставят перед советской наукой в качестве основных задач: развивать дальше передовую советскую науку с тем, чтобы занять первое место в мировой науке, максимально использовать громадные природные ресурсы нашей страны и всемерно укреплять связь науки с практикой.

В настоящее время, как никогда насущно, встали вопросы, связанные с химическим составом природных вод: рек, озер, подземных вод. Естественно, что в засушливых областях химический состав воды приобретает особое значение и нередко является решающим моментом при оценке водоема для практических целей. Вопросы прогноза минерализации и состава воды вновь создаваемых водохранилищ, каналов, разработка наилучшего режима оросительных систем — все это требует знания состава природных вод, его режима и генезиса.

Быстрое и рациональное решение гидрохимических вопросов зависит не только от наличия фактических сведений о составе природных вод, но и от общего уровня наших знаний о химии водоемов и их режиме. Глубина научного познания определяется прежде всего степенью изученности генетической стороны явления, полнотой сведений о взаимосвязи состава воды с окружающей средой. Химический состав природных вод находится в тесной взаимосвязи с общим комплексом физико-географических условий, и его можно считать элементом географического ландшафта. Поэтому, несомненно, одной из основных задач гидрохимии на современном этапе ее развития является установление генетических зависимостей между химическим составом воды и причинами, определяющими его характер. Выявление условий формирования химического состава воды не только обогащает нас знаниями о генезисе состава, но и дает перспективу предвидеть химический облик еще не исследованного водного объекта, его гидрохимический режим. Это позволяет часто значительно сократить объем намечаемых работ при различного рода строительствах, а иногда и вообще исключить необходимость их выполнения. Здесь полностью справедливо положение: «Знать — это предвидеть».

Совершенно ясно, что ни одно сколько-нибудь серьезное гидрохимическое исследование не может быть достаточно глубоким, если в нем не будут освещены вопросы формирования состава природных вод, его генезиса. Вместе с тем ни один раздел гидрохимии не вызывает столько горячих споров, сколько именно вопросы формирования состава вод.

Вопросы генезиса во всех науках являются наиболее дискуссионными и, естественно, что в гидрохимии, изучающей химические процессы, совершающиеся в природных водах при большом многообразии условий окружающей среды, нередко встречаются различные толкования происхождения одного и того же явления.

Особенно сложными являются условия формирования состава подземных вод. Сложные гидрогеологические условия различных геологических структур, продолжительность пребывания воды под землей, изменяемая часто геологическими эпохами, при чрезвычайном многообразии пород и весьма малой изученности взаимодействия полного состава воды с ними, делают обоснования формирования состава воды в значительной части построенными на гипотезах. Между тем для гидрогеологии изучение химического состава воды имеет громадное значение, так как позволяет разбираться в динамике и происхождении водных масс. Вполне понятно, почему на данной дискуссии большинство докладов представлено именно гидрогеологами.

Предметом длительных споров до сих пор является также происхождение солевой массы мирового океана; существенные разногласия налицо и при рассмотрении происхождения и формирования состава речной воды соленых озер, источников солей атмосферных осадков.

В решении вопросов формирования состава вод исследователи применяют различные методы. Большая часть их использует методы аналогии, сравнивая условия формирования состава воды для данного региона со сходными условиями других, более изученных объектов. При этом используются установленные понятия об условиях влияния окружающей среды на состав воды. Другая часть идет по пути экспериментального изучения формирования состава воды, третья — путем перенесения на изучаемый объект процессов, уже установленных при других условиях.

Известны приемы, при которых условия формирования того или иного объекта решаются на основе классификационных схем, которых предложено до сих пор немалое количество. В этом случае чрезвычайно легко впасть в ошибку, так как пределы классификаций большей частью ограничены определенными рамками и не могут охватить всего многообразия условий, наблюдающихся в природе. Существуют методы, при которых вопросы генезиса решаются только на основе имеющихся анализов воды, без учета прочих условий взаимодействия состава с окружающей средой.

Наиболее правильным представляется метод, при котором исходят непосредственно из добытых опытным путем данных, затем обобщенных сопоставлением с условиями окружающей среды как настоящего времени, так и в аспекте исторического прошлого. Такой путь познания природы максимально устраняет субъективные моменты, часто вносимые исследователем, и позволяет полное и объективное изучить наблюдаемые явления.

Важнейшей задачей, стоящей перед гидрохимией в этом направлении, представляется переход от констатации явлений к изучению процессов с количественной стороны. Особенно существенно это в отношении изучения процессов взаимодействия полного состава природной воды с различными породами, почвами, илами. Именно при этом изучении можно решить многие спорные вопросы о происхождении и особенностях состава тех или иных вод.

Гидрохимический институт АН СССР должен иметь, согласно своей структуре, специальную лабораторию формирования состава природных вод, но, к сожалению, эта лаборатория еще не сформирована, чем и объяс-

няется сравнительно малое участие Гидрохимического института в данной дискуссии.

Задачей данной дискуссии является: критический разбор существующих теорий происхождения состава воды, его метаморфизации и формирования в естественных условиях; рассмотрение новых взглядов и теорий по данному вопросу, а также установление путей развития исследовательской работы в этом направлении. Было бы очень желательно, чтобы докладчики затрагивали все эти вопросы. Кроме того, для лучшего осуществления задач данной дискуссии необходимо просить докладчиков меньше останавливаться на региональных гидрохимических особенностях, приводя последние лишь как иллюстрации к общим положениям, характеризующим процессы формирования состава природной воды.

Разрешите выразить уверенность, что данная дискуссия поможет дальнейшему углублению наших знаний о формировании состава природных вод, так как «общепризнано, что никакая наука не может развиваться и преуспевать без борьбы мнений, без свободы критики».

М. Г. ВАЛЯШКО

О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Все составляющие земную кору элементы могут быть разбиты по их функциям на антропогенные, катионогенные и амфотерные. Расчет эквивалентов кларков антропогенных и катионогенных элементов дает следующие результаты:

Антропогенные					Катионогенные				
Si	C	P	S	Cl	Mg	Ca	Fe	Na	K
1.85	0.06	0.012	0.0062	0.0056	0.19	0.16	0.15	0.104	0.06
F	N	B	Br	J	Mn	Sr	Li	Ba	Ni
0.0042	0.0023	0.0014	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-7}$	0.0036	$3 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6.81 \cdot 10^{-4}$
					Zn	Cu	Sb		
					$6.1 \cdot 10^{-4}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-5}$		

Из приведенных данных следует, что эквивалентов Si достаточно, чтобы перевести в раствор все наиболее распространенные катионогенные элементы. Следовательно, воды земли должны быть в своем большинстве кремневыми водами. Однако таковыми являются только самые мало минерализованные воды. Причиной тому — низкая растворимость солей, образованных кремневой кислотой и наиболее распространенными катионогенными элементами, а также низкая растворимость самой кремневой кислоты, образующейся благодаря гидролизу ее солей.

Перевод в раствор катионогенных элементов может осуществляться антропогенными: C, P, S, Cl. Определяющая роль этих элементов в формировании химического состава вод земли объясняется относительно большой распространенностью и хорошей растворимостью соединений, образованных этими элементами с наиболее распространенными катионогенными элементами. Отсюда следует, что главными компонентами природных вод, определяющими химический состав растворенных веществ и фи-

зико-химические свойства природного раствора, будут наиболее распространенные катионогенные и анионогенные элементы: Ca, Mg, Na, (Fe), K, Si, C, P, S, Cl.

Таким образом, состав природных вод — растворов природных соединений — определяется в первую очередь составом литосферы и распространенностью отдельных элементов, ее составляющих.

Анализ большого фактического материала по составу природных вод различной минерализации показывает, что относительная роль отдельных ионов в образовании солевого остатка природных вод не остается постоянной с ростом минерализации. Роль отдельных ионов резко снижается после того, как минерализация воды превышает растворимость соединения, образованного данным ионом с наиболее распространенным ионом противоположного знака. Так, например, роль Si резко снижается после достижения растворимости CaSiO_3 , роль CO_3^{2-} резко снижается по достижении растворимости CaCO_3 и MgCO_3 и т. д.

Можно сделать следующие обобщения.

1. Постепенное повышение минерализации природных вод осуществляется за счет появления в растворе более растворимых соединений, образованных главными ионами (главными катионогенными и анионогенными элементами).

2. Если рассматривать более минерализованную воду как продукт изменения во времени пресной воды, то в процессе такого развития отдельные ионы оказываются различно устойчивыми и их роль в формировании химического состава солевого остатка природных вод меняется.

Для главных анионогенных элементов можно установить следующий ряд устойчивости в растворенном состоянии: P, Si, C, S, Cl. Для катионогенных элементов такой ряд установить труднее. Ca, Mg, Na, K являются характерными элементами природных вод всех степеней минерализации. Наименее устойчивым в растворенном состоянии является калий; магний мало меняет свою относительную роль в формировании солевого остатка вод различной минерализации. Кальций и натрий занимают первое и главенствующее место. Живое вещество вносит свои коррективы в эту закономерность, но не меняет ее.

Для ионов кальция и CO_3^{2-} в отличие от других ионов наблюдается раздвоение кривых зависимости роли каждого из этих ионов в формировании солевого состава природных вод. В тех случаях, когда CO_3^{2-} сохраняет значение главного компонента при переходе к соленатым и соляным водам, содержание кальция в водах резко падает, а вместе с ним и содержание Mg^{2+} . В других случаях, наоборот, содержание кальция не снижается при переходе к соляным водам, а остается высоким. В этом случае резко снижается роль CO_3^{2-} . Таким образом, намечаются две противоположных природные обстановки большой и малой подвижности кальция, ведущие к образованию различных химических типов вод.

3. Как показывает рассмотрение всего этого материала, процесс формирования химического состава природных вод в конечной своей фазе может привести к образованию трех основных химических разновидностей природных вод — трех химических типов: а) карбонатных или содовых вод, б) сульфатных и в) хлоридных или хлоркальциевых вод. Эти типы вод могут быть выведены также из физико-химических свойств систем, образованных главными ионами. Первый тип вод характеризуется равновесиями в системе: Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- (Ca^{2+} , Mg^{2+}); второй тип характеризуется системой: Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , (Ca^{2+} , HCO_3^-) и тре-

тий тип — системой: Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Cl^- (SO_4^{--} , HCO_3^-). (В скобках помещены ионы, имеющие второстепенное значение и присутствующие в малых количествах).

Таким образом, физико-химические свойства систем, образованных главными компонентами природных вод, равно как и обобщение огромного эмпирического материала по составу природных вод различной степени минерализации, приводят к выводу трех основных химических типов вод. Для пресных вод такой естественной классификации наметить пока нельзя. Поэтому пресные воды можно пока что классифицировать по преобладающему компоненту, но надо всегда помнить, что роль отдельных ионов в формировании солевого остатка меняется в зависимости от минерализации.

Наиболее рациональной классификацией для вод пресных и слабо минерализованных следует признать классификацию О. А. Алекина, поскольку она классифицирует воды по преобладающему компоненту, но одновременно учитывает и тот тип, в который может развиваться данная вода в дальнейшем.

Критический разбор современных классификаций показывает, что большинство авторов классифицирует воды, пользуясь сочетанием шести главных ионов. Другие авторы в качестве признака выбирают относительное содержание одного или нескольких из главных ионов. Гораздо меньшее число авторов пытается вывести генетические типы вод (Н. С. Курнаков, М. Г. Валяшко, отчасти В. А. Сулин и О. А. Алекин).

Сравнение закономерностей, выведенных из рассмотрения роли распространности элементов и растворимости главных соединений в формировании химического состава природных вод, с выводами и обобщениями, вытекающими непосредственно из рассмотрения огромного фактического материала по составу природных вод, показывает, что многие частные выводы и обобщения являются следствием общих закономерностей, вскрывающихся при исследовании роли распространности и растворимости, как основных определяющих факторов.

Дальнейшей задачей нашего исследования будет рассмотрение роли таких факторов, как живое вещество, адсорбция, окислительно-восстановительный потенциал и др. Забегая вперед, мы должны сказать, что все эти факторы, играя исключительно большую роль в процессе метаморфизации природных вод и в формировании их химического состава, не меняют основных закономерностей, выведенных из рассмотрения первых двух основных факторов, а лишь подчеркивают их.

Всесоюзный Институт геологии
Ленинград

Н. П. ВОРОНКОВ

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ЕВРОПЕЙСКОЙ ТЕРРИТОРИИ СССР

В настоящее время возникает большая потребность в оценке изменений химического состава поверхностных и грунтовых вод, которые могут произойти в результате широкого преобразования водных объектов.

Прогностическое направление в гидрохимии является еще недостаточно разработанным и для дальнейшего его развития необходимы теоретиче-

ские исследования, накопление обширного фактического материала и изучение процесса формирования химического состава природных вод в различных физико-географических условиях. На основании исследований Государственного Гидрологического института можно установить некоторые общие закономерности формирования химического состава поверхностных вод, определяющие своеобразие их гидрохимического режима в различных физико-географических условиях.

В период паводков основная масса почвенно-поверхностных вод лесной зоны формирует химический состав в болотных массивах, лесной подстилке и в верхних слоях почвы. В результате этого паводковые воды малых водотоков (ручьев и малых рек) отличаются здесь большим содержанием органических веществ, исключительно малой минерализацией, высокой концентрацией ионов H^+ (в результате диссоциации органических кислот) и резко выраженным преобладанием в ионном составе анионов SO_4^{2-} . Содержание ионов HCO_3^- в этих водах может доходить до аналитического нуля вследствие уменьшения степени диссоциации H_2CO_3 в условиях, характеризующихся низкими величинами pH. Эти черты проявляются тем сильнее, чем более заболоченными и залесенными оказываются водосборы, и они становятся менее заметными по мере следования в пределах лесной зоны к югу.

В послепаводковый период соотношение в руслах водотоков, различных по происхождению вод, постепенно изменяется, в связи с чем меняется и химический состав воды. Это явление обусловлено тем, что грунтовые воды лесной зоны отличаются хорошо выраженным гидрокарбонатным характером.

Воды, стекающие с водосборов лесостепной зоны, по химическому составу значительно отличаются от вод лесной зоны. В результате разных физико-географических условий здесь не наблюдается вымывания из лесной подстилки и верхних слоев почв столь большого количества органических кислот, и воды, стекающие с облесенных водосборов, даже во время половодья в большинстве случаев имеют довольно хорошо выраженный гидрокарбонатный характер.

Грунтовые воды лесостепной зоны также являются преимущественно гидрокарбонатными, что обуславливается промытостью почвогрунтов в отношении сульфатов и особенно хлоридов. Тем не менее в направлении с юго-запада на северо-восток, в результате климатических воздействий, относительное содержание сульфатов в грунтовых водах существенно увеличивается.

Малое количество осадков, выпадающих в степной зоне, большая испаряемость и усиленный расход влаги на транспирацию обуславливают концентрирование и метаморфизацию химических соединений, растворенных в грунтовых водах. Последнее в сильной мере сказывается на химическом составе поверхностных вод, поскольку в межпаводковые периоды водотоки питаются главным образом почвенно-грунтовыми и грунтовыми водами. Тем не менее почвенно-поверхностные воды, т. е. воды, стекающие в период половодья и дождевых паводков в русла водотоков и пруды, даже в наиболее засушливых районах степной зоны преимущественно имеют очень малую минерализацию и более или менее хорошо выраженный гидрокарбонатный характер. Это обстоятельство указывает на совершенную необходимость генетического подхода к изучению гидрохимического режима южных водоемов, в том числе и прудов.

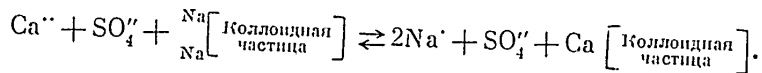
Грунтовые воды степной зоны отличаются преобладанием в их химическом составе ионов SO_4^{2-} и реже — Cl^- . В катионном составе этих вод преимущественную роль играют ионы Na^+ и реже Ca^{2+} . Основная

причина различного химического состава грунтовых вод заключается в различной степени промытости грунтов, т. е. в различной выраженности процессов их засоления и рассоления, причем в сточных районах преобладающая роль принадлежит вторым процессам.

В тех районах, где наиболее растворимые соединения уже вымыты из толщ грунтов, а поглощенные ионы Na^+ и Mg^{++} адсорбционного комплекса в основном замещены кальцием, растворяющему действию могут подвергаться главным образом горные породы, обогащенные $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В этом случае грунтовые воды являются наименее минерализованными с преобладанием в них ионов SO_4^{--} и Ca^{++} .

В районах с относительно мало рассоленными грунтами в химическом составе грунтовых вод преобладают ионы Cl^- и Na^+ , причем воды эти отличаются и наиболее высокой минерализацией.

В районах, которые по степени рассоления грунтов можно отнести к промежуточным, в грунтовых водах преобладают анионы SO_4^{--} , а среди катионов — ионы Na^+ . В данном случае ионы Na^+ , очевидно, обязаны своим происхождением не прямому растворению горных пород, а процессам катионного обмена:



Различия минерализации и химического состава грунтовых вод для более или менее однородных в отношении физико-географических условий территорий может быть обусловлено морфологическими и гидрогеологическими особенностями водосборов, поскольку ими определяются глубина залегания грунтовых вод, существующее испарение и транспирация, а также различное воздействие на поток грунтовых вод инфильтрационных вод местного происхождения.

Государственный Гидрологический институт
Ленинград

Е. С. БУРКСЕР и Н. Е. ФЕДОРОВА

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В ФОРМИРОВАНИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Атмосферные осадки в виде дождя и снега играют важную роль в формировании надземных и подземных вод суши. Если представить себе равномерное распределение атмосферных осадков на поверхности земного шара, то они в течение года могут покрыть всю поверхность планеты слоем воды в 74 см.

Условия формирования атмосферных осадков способствуют их минимальной минерализации, но в то же время обеспечивают постоянное присутствие в них минеральных солей. Источником солей в атмосферных осадках являются морские соли, пыль континентального происхождения, выделения вулканов, космическая пыль, а также промышленные загрязнения атмосферы.

Н. Е. Федоровой было проведено исследование около 200 проб атмосферных осадков в виде дождя и снега, собранных в Киеве и 40 пунктах Советского Союза, включая Тихоокеанское Заполярье и Черноморское побережье, Среднюю Азию и другие районы.

6 Гидрохимические материалы, том XXIV

В пробах атмосферных осадков проводилось определение ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , а в меньшем числе проб J^- , Br^- и I^- . По величине содержания суммы растворенных ионов 43.2% всех исследованных проб приходится на содержание 25—50 мг солей в 1 л. На долю менее минерализованных проб приходится лишь 13.6%, а проб более минерализованных, чем 50 мг/л — тоже 43.2%.

Наиболее часто встречаются в атмосферных осадках воды сульфатно-гидрокарбонатного типа с натриево-кальциевым или кальциево-магниевым катионным составом.

Количество натрия, основным источником которого является океан, в атмосферных осадках изменяется в широких пределах от 30.82 до 0.60 мг/л для 40 пунктов на всем пространстве СССР, кроме станции на берегу Аральского моря, где содержание натрия оказалось еще более высоким. Хлорид натрия и хлорид магния являются характерными компонентами атмосферных осадков в приморских местностях, но необходимо отметить, что даже в узкой прибрежной полосе наблюдается метаморфизация морских солей в атмосферных осадках со значительным преобладанием сульфатного иона над хлоридным.

Количество магния в атмосферных осадках для тех же 40 пунктов изменялось в пределах 8.30—0.30 мг/л, количество кальция — в пределах 31.06—0.60 мг/л. Количество хлора, включая станцию на берегу Аральского моря, изменялось в пределах 255.6—1.08 мг/л, сульфатного иона для 40 пунктов 90.28—3.05 мг/л.

В атмосферных осадках Киева и Ворошиловграда отмечено повышенное содержание сульфатного иона в результате сжигания содержащего серу топлива. На юге Украины источником сульфатов в атмосферных осадках является также пыль, поднимаемая с поверхности лёссовидных почв и пород, содержащих до 1% серы в виде гипса.

Содержание гидрокарбонатного иона в атмосферных осадках изменялось в пределах 90.28—3.05 мг/л. Для ряда проб атмосферных осадков из различных мест отмечено и определено содержание нитратов и аммиака.

На содержание и состав растворенных солей в атмосферных осадках оказывает существенное влияние географическое расположение мест их выпадения. Наиболее минерализованные атмосферные осадки собраны на высокогорных станциях и на Земле Франца-Иосифа, окруженной ледяной пустыней. Атмосферные осадки со станций, расположенных в северо-западных, сильно увлажняемых областях СССР и Литовской ССР, отличаются низкой минерализацией, в то время как атмосферные осадки, собранные в различных пунктах Украины, кроме приморских, более минерализованы. Наиболее минерализованы атмосферные осадки со станций, расположенных на морском побережье.

Количество солей, вносимых с атмосферными осадками на 1 га почвы в год, может достигать в приморских местностях весьма значительной величины и в засушливых местностях приводит к засолению почв и грунтовых вод (см. таблицу). Работы Южной геохимической экспедиции Института геологических наук Академии наук УССР, проводившиеся с 1949 по 1952 г., доказали значительную засоленность как атмосферных осадков, так и оседающей из воздуха пыли на юге Украины.

В прудах при отсутствии обмена воды наблюдается в результате быстрого испарения сравнительно мало минерализованных наводковых вод значительное повышение концентрации хлористых и сернокислых солей натрия. Грунтовые воды в тех же районах, залегающие в лёссовидных породах, часто отличаются значительной хлоридно-сульфатной засоленностью. Насыщенность атмосферных осадков углекислотой способ-

Количество растворимых солей, выпадающих на 1 га
в год с атмосферными осадками

Местность	Количество солей (в кг)	Автор
Нижнее Поволжье	475	Н. П. Усов.
Япония	Более 160	Имагеки.
Нормандия	64,5	Пьерре.
Окрестности Ленинграда	Более 111	Коссович.
Одесса	172	Н. Е. Федорова.
Аскания-Нова	Более 217	В. В. Бурксер.

ствуется растворению карбонатов кальция и магния и образованию в лесовидных породах в подпочвенном горизонте карбонатных конкреций.

В местностях с влажным климатом атмосферные осадки интенсивно вымывают из почв и горных пород калий и натрий, усиливают выветривание кристаллических горных пород, образуя воды гидрокарбонатного кальцевого и натриевого типов. Такое явление наблюдается в Киевской и Житомирской областях, где кристаллические породы прикрыты четвертичными отложениями и водоносный горизонт образуется в трещинах кристаллических пород.

Необходимо несколько остановиться на роли атмосферных осадков в миграции микроэлементов.

По данным Н. Е. Федоровой, содержание брома в атмосферных осадках лежит в пределах 0,8—30,0 $\mu\text{г/л}$, а йода в среднем 1,5 $\mu\text{г/л}$. Содержание бора в приморских местностях достигает 0,2—0,4 мг/л .

В Голландии, по данным зарубежных авторов, атмосферные осадки вносят на 1 га в год 25 г бора.

Среднее количество йода, вносимое атмосферными осадками в почву континентальных областей, составляет около 10 г на 1 га в год.

По данным А. А. Саукова, на поверхность земли приносится в год атмосферными осадками около 100 000 т ртути, что в 20 раз превышает ежегодную добычу ртути.

По данным А. П. Виноградова, также имеет место поступление в почву с атмосферными осадками мышьяка.

Содержание микроэлементов в атмосферных осадках еще очень слабо изучено и представляет задачу дальнейших исследований.

Институт геологических наук
Академии Наук УССР
Киев

И. И. ТОЛСТИХИН

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОЯСА И ЗОНЫ АРТЕЗИАНСКИХ БАССЕЙНОВ

В гидрохимическом строении некоторых артезианских бассейнов намечается закономерная смена состава подземных вод как в вертикальном разрезе, так и от окраин бассейнов к их внутренним частям. Можно выделить по гидрохимическому строению в вертикальном разрезе различных частей бассейнов от одной до нескольких гидрохимических зон,

последовательно сменяющих одна другую с глубиной. В зависимости от геологической истории и гидрогеологических условий артезианских бассейнов, в том числе воздействия климатических факторов, вертикальные гидрохимические разрезы каждого бассейна и отдельных его частей имеют свои особенности.

Положив в основу изменение концентрации растворенных веществ и химического состава воды, можно выделить на конкретных примерах из опыта изучения артезианских бассейнов несколько главных типов гидрохимических разрезов:

- 1) возрастание минерализации с приближением к фундаменту;
- 2) уменьшение минерализации с приближением к фундаменту;
- 3) относительное постоянство концентрации в вертикальном разрезе;
- 4) возрастание концентрации в средней части вертикального гидрохимического разреза;
- 5) уменьшение концентрации в средней части вертикального гидрохимического разреза;
- 6) различные другие более сложные случаи строения вертикального гидрохимического разреза.

Отмеченная впервые академиком В. И. Вернадским в 1932 г. закономерная смена с глубиной пресных вод солеными (первый гидрохимический тип разреза), в более позднее время гидрогеологами (Ф. А. Макаренко, Н. К. Игнатовичем, В. А. Сулиным, была возведена в универсальный закон, что требует некоторой корректировки по данным последних лет.

Указанные выше основные типы вертикальных гидрохимических разрезов прослеживаются в пространстве, описывая внутреннее или центральное гидрохимическое поле бассейна. Поэтому те части артезианских бассейнов, которые построены по одному из рассмотренных типов разреза и описывают внутреннюю часть артезианского бассейна, можно назвать гидрохимическими поясами. Гидрохимические пояса могут быть одно-, двух-, трех- и мнгозональными в вертикальном разрезе. Замечается также, что количество поясов и зон разных артезианских бассейнов изменяется в широких пределах.

В настоящее время назрела необходимость заняться более глубоким и всесторонним изучением гидрохимического строения артезианских бассейнов, картированием их гидрохимических поясов и зон, чтобы правильно подойти к решению вопроса о формировании артезианских вод и связанной с ним проблемы происхождения нефти, а также формирования нефтяных месторождений. Постановка данной проблемы во всем ее объеме имеет большое значение в наши дни еще и потому, что огромные массы воды будут перебрасываться из одних районов в другие в связи со строительством гидротехнических сооружений. Нет никакого сомнения в том, что перераспределение поверхностных вод повлечет за собой изменение всей жизни подземных вод, в том числе и химической их жизни, в районах, где проводятся и будут проводиться эти мероприятия. Коллективу советских гидрохимиков и гидрогеологов необходимо дружными совместными усилиями взяться за разрешение выдвигаемой задачи, ибо грядущая эпоха коммунизма требует, чтобы человек стал подлинным хозяином законов, управляющих гидрохимией подземных вод.

Горный институт
Ленинград

К. В. ФИЛАТОВ

ФОРМИРОВАНИЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ГРАВИТАЦИОННЫХ ВОД ДЕПРЕССИЙ

Явления зональности в природе широко распространены. Различают зональность горизонтальную и вертикальную.

В настоящее время твердо установлено различное строение по оболочкам земного шара. С глубиной количество тяжелых элементов увеличивается. Состав и масса земного вещества в геологическом времени изменяются. Отсюда вытекают и непостоянство во времени и пространстве отдельных элементов по оболочкам земного шара и изменение их соотношений.

Мировой океан непостоянен. Солевая масса морской и океанской воды также изменяется. Соленость морской воды увеличивается с глубиной. Чем выше соленость, тем резче рассоление по вертикали и тем резче меняется отношение солевых компонентов воды.

В атмосфере также имеет место хорошо выраженная вертикальная зональность газовых частиц. В нижних слоях атмосферы можно выделить молекулярную зону, где концентрируются наиболее тяжелые газы: углекислота, аргон, озон, молекулы солей, вода, под. В 80—200 км от поверхности земли выделяется атомно-ионная зона и выше 250 км — электронная зона с наименьшей плотностью и наибольшим содержанием легких компонентов.

Для подземных вод установлена горизонтальная и вертикальная зональность. С глубиной в платформенных депрессиях соленость подземных вод увеличивается. Вертикальная гидрохимическая зональность подземных вод наблюдается в платформенных депрессиях всюду, независимо от возраста и литологии водовмещающих пород. С увеличением концентрации подземного раствора книзу сменяются типы вод в схеме по такому закону: зона гидрокарбонатных вод, зона сульфатных вод и внизу зона хлоридных вод.

Основная причина вертикального рассоления материи в твердой, жидкой и газообразной среде связывается с удельной массой частиц.

Формирование солевого состава подземных вод — весьма сложный естественно-исторический процесс, определяемый целым рядом факторов, меняющихся во времени и пространстве. Мы различим группу факторов, характеризующихся внешним приложением и перемещением во времени воздействием на систему раствора (геологический, климатический, биогенный и др.), и группу факторов, характеризующихся внутренним для системы раствора проявлением своей силы и постоянством своего воздействия во времени (гравитационно-диффузионный).

Первая группа факторов действует, преимущественно, в верхнем поясе подземных вод до эрозионного вреза. Гравитационно-диффузионный фактор является решающим в нижнем поясе подземных вод.

Мера реальности любой гипотезы происхождения подземных вод может быть проверена тремя вопросами.

- 1) В связи с чем минерализация подземных вод нижнего пояса закономерно увеличивается книзу?
- 2) Почему вертикальная зональность подземных вод образуется по схеме: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные, а не наоборот или перемежаясь?

3) Как формируется концентрация солей подземного раствора внизу до 300 г/кг?

Существующие гипотезы «погребенных» под «метаморфизма», «подземного испарения» и др. не в состоянии удовлетворительно ответить на эти вопросы. Гравитационная гипотеза формирования соленого состава подземных вод нижнего пояса в сочетании с другими факторами вполне удовлетворительно отвечает на эти вопросы.

В твердых телах (кристаллах) частицы, из которых они составлены, кроме колебательных движений, совершают поступательное перемещение по всему телу кристалла, что обнаруживается методом «меченых атомов» (диффузия и самодиффузия). В растворах поступательные перемещения солевых частиц свободнее, чем в твердых телах. Температура, давление, концентрация и электростатическое взаимодействие частиц раствора, как силы, меняющиеся по направлению, могут быть приняты в среднем для системы нейтральными. Тогда частицы могут перемещаться в растворе под влиянием только двух сил: теплового рассеяния и силы тяготения, действующей постоянно и в одном направлении, в зависимости от массы частицы.

В подземном растворе нижнего пояса анионы и катионы распределяются в соответствии с их удельной ионной плотностью: гидрокарбонат, как наиболее легкий, — вверху разреза, сульфат — в середине, а хлор, бром и иод — внизу; щелочные металлы — вверху, а кальций, магний, железо, барий накапливаются в нижних горизонтах депрессий.

В течение длительного геологического времени под влиянием гравитационного раствора происходит перераспределение солевых частиц подземного раствора. В результате чего в нижнем поясе депрессий формируются гидрохимическая зональность и распределение солености подземных вод по вертикали.

Совет по изучению производительных сил
Академии Наук СССР
Москва

И. В. ТАГЕЕВА

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГИДРОГЕОХИМИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Гидрохимия осадочных пород изучает миграцию химических элементов в системе подземная вода—горная порода в общем комплексе геологических явлений. Основоположителем гидрогеохимии, и в том числе гидрогеохимии осадочных пород, является В. И. Вернадский. Недостаточная разработанность теоретических вопросов гидрогеохимии осадочных пород создает разрыв между геологическим и химическим изучением подземных вод и таким образом задерживает понимание подземных вод, как естественно-исторического явления в комплексе горных пород.

Одной из первоочередных задач в изучении подземных вод является развитие теоретической гидрогеохимии. Среди подземных вод поверхностного происхождения выделяются: 1) воды морского происхождения (морской седиментации) и 2) воды континентального происхождения. Разнообразие типов гравитационных подземных вод осадочных пород обусловлено миграцией этих двух групп подземных вод, их смешением

между собой и взаимодействием с вмещающими породами в разнообразных условиях стратисферы.

При формировании химического состава подземных вод наибольшее значение имеют растворение и осаждение солей природными растворами, обменно-адсорбционные процессы между водами и породами, гидролитическое разложение минералов, химические реакции обмена в растворах, окисление и восстановление вещества и др. Большая роль в этих процессах принадлежит газам, растворенным в подземных водах.

Вместе с развитием советской гидрохимии (С. А. Щукарев, А. Н. Бунеев, В. А. Сулин и др.) выяснена важная роль обменно-адсорбционных процессов при формировании геохимических типов подземных вод. Главными обменными катионами при этом являются Na^+ и Ca^{++} . В катионном обмене между водой и породой участвуют также Li , K , Mg , Sr , Ba , Ra , Fe и другие элементы, но роль их менее заметна в настоящее время в формировании типов вод. Могут быть выделены геохимические типы вод, в формировании которых важнейшую роль играет катионный обмен.

Одним из широко распространенных таких типов вод в стратисфере являются пластовые хлоридные щелочноземельно-натриевые рассолы. Значение их велико в геохимии природных вод и осадочных пород, так как они, повидимому, связаны с морским осадконакоплением, являясь той морской водой, которая отходит от мирового океана, будучи удержанной осадочными породами при их образовании на дне моря. Эти воды сохраняются затем в осадках в относительно замкнутой среде в течение длительного времени, непрерывно меняясь при взаимодействии с породами, но сохраняя свой геохимический тип.

В том, что этот тип вод представляет воду морской седиментации, убеждают, наряду с геологическими соображениями, сопоставление их химического состава с составом воды океана, а также лабораторно-экспериментальные исследования происхождения этих вод (А. Н. Бунеев, Н. В. Тагеева и М. М. Тихомирова).

Основные процессы при образовании пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов из воды океана и сопоставление их химического состава с составом воды океана можно видеть из следующих схем.

1. Обменная адсорбция

$(\text{Na}_2, \text{Mg}) \text{Cl}_2$ (удержанная осадком вода океана) + Ca , Sr , Ba , Ra , Fe (коллоидная частица, поступившая с суши) $\rightleftharpoons$ (Na_2, Mg) (коллоидная частица морского осадка) + $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Fe}) \text{Cl}_2$ (вода морской седиментации).

	Вода океана	Пластовые рассолы
$\frac{\text{Na}}{\text{Cl}}$	0.86	~ 0.70
$\frac{\text{Mg}}{\text{Cl}}$	0.20	~ 0.05—0.1
$\frac{\text{Ca}}{\text{Cl}}$	0.037	~ 0.20
$\frac{\text{Na}}{\text{Ca} + \text{Sr} + \text{Ba} + \text{Ra} + \text{Fe}}$. .	22.6	~ 3

2. Микробиологическое восстановление сульфатов

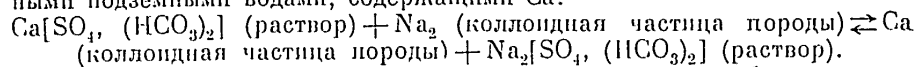
$(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{SO}_4$ (удержанная осадком морская вода) + CH_4 (органическое вещество осадка) $\rightarrow$ $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{S} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{S} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + (\text{Ca}, \text{Mg}) (\text{HCO}_3)_2$ (вода морской седиментации).

Вода океана		Пластовые рассолы
SO ₄ (в мг-экв./кг) . . . 55.1		Следы
3. Концентрирование раствора за счет потери H ₂ O		
Минерализация (в г/кг)	Вода океана	Пластовые рассолы
	34.5	>250
$\frac{Br}{Cl}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Br (в г/кг)	$4 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-1}$
J »	$5 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-2}$
B »	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$

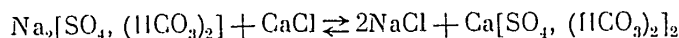
Если пластовые и хлоридные щелочноземельно-натриевые рассолы образовались в области погружения земной коры, и море продолжает существовать над пластами, заключающими рассолы, пласты эти покрываются постепенно все новыми отложениями и погружаются на более глубокие уровни стратисферы, что способствует их сохранению. При переходе пластов пород с рассолами в область суши и проникновении вод суши в эти пласты, а также при миграции рассолов происходит смешение вод морской седиментации с подземными водами континентального происхождения, и хлоридные рассолы постепенно уничтожаются в пластах пород и заменяются водами других геохимических типов суши.

Формирование смешанных типов вод при миграции пластовых рассолов и смешении их с широко распространенными в осадочных породах типами сульфатно-гидрокарбонатно-щелочноземельных вод континентального происхождения подчиняется определенной закономерности, причем происходит последовательное формирование определенных геохимических типов смешанных вод. Схема процессов формирования этих смешанных вод, выведенная на основании изучения природных вод и подтвержденная лабораторными исследованиями (Тихомирова), следующая.

Основной процесс при разбавлении пластовых рассолов континентальными подземными водами, содержащими Ca:

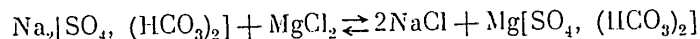


На первом этапе смешения вод химическая реакция обмена:



(тип хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов); коэффициент миграции: $\frac{MgCl_2}{CaCl_2}$; постепенное исчезновение из раствора CaCl₂, увеличение $\frac{Na}{Cl}$ и $\frac{MgCl_2}{CaCl_2}$.

На втором этапе смешения вод химическая реакция обмена:



(тип хлоридно-магниево-натриевых сульфатно-гидрокарбонатно-щелочноземельных вод); коэффициент миграции: $\frac{Mg[SO_4, (HCO_3)_2]}{MgCl_2}$; постепенное исчезновение из раствора MgCl₂, обогащение $\frac{Na}{Cl}$ (приближается к 1 или становится равным 1); $\frac{Mg[SO_4, (HCO_3)_2]}{MgCl_2}$ увеличивается, приближаясь к ∞ (тип хлоридно-натриевых сульфатно-гидрокарбонатно-щелочноземельных вод).

На третьем этапе смешения вод в них содержится $\text{Na}_2[\text{SO}_4(\text{HCO}_3)_2]$ (тип хлоридно-натриевых сульфатно-гидрокарбонатно-натриево-щелочно-земельных вод); коэффициент миграции $\frac{\text{SO}_4 + \text{HCO}_3}{\text{Cl}}; \frac{\text{Na}}{\text{Cl}} > 1$.

Расположение этих типов вод в геологических разрезах многих районов СССР подтверждает такую последовательность в их образовании.

Лаборатория гидрогеологических проблем
им. Ф. И. Саваренского
Москва

С. А. ДУРОВ

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ВОПРОСАХ ГЕНЕЗИСА И МЕТАМОРФИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Советская гидрохимия подходит с двух сторон к решению великих задач, поставленных перед нею страной. С одной стороны, углубляется методика исследования химического состава и свойств водных объектов — методика гидрохимического анализа. С другой стороны, расширяется синтетическое направление, охват сотен и тысяч имеющихся аналитических данных с помощью выработки новых графических приемов.

Акад. Н. С. Курнаков установил принцип непрерывности и соответствия, стал основателем первой и самой обширной в мире школы физико-химического анализа, находящего применение в металлургии, галургии, керамике и т. д. Среди других работ Н. С. Курнакова особенно интересно отметить его исследования по солнечному испарению морской воды и применения для этой цели геометрической диаграммы. В этих работах было показано изменение химического состава воды, находящейся в состоянии ненасыщенного раствора, в состоянии жидкой фазы, не находящейся в равновесии с какой-либо твердой фазой. Движение «фигуративной точки» конно-солевого состава на диаграмме шло по лучу испарения, исходящему из нулевой точки, т. е. точки чистой воды, не содержащей солей. Перемена движения точки состава под резким углом к первоначальному направлению показывала, по толкованию Н. С. Курнакова, появление твердой кристаллической фазы, в данном случае хлорида натрия. Диаграмма точно устанавливала состав твердой фазы по исходному положению на границах диаграммы нового луча изменения конно-солевого состава воды.

В гидрохимии также проявилось стремление к наглядному выражению результатов гидрохимического анализа, к использованию геометрии как метода познания вещества, находящегося в вещественном, материальном пространстве.

Запросы жизни и практики заставили и меня искать новых путей для объединения существующего колоссального множества аналитических данных по химическому составу природных вод. Опираясь на работы советских гидрохимиков и на методы школы физико-химического анализа, я выработал новые графические (геометрические) приемы, новые диаграммы, в которых можно одновременно, как нечто единое,

рассмотреть многие сотни водных анализов, заключающих содержание шести главных ионов. Вначале был выработан треугольный график для единичных анализов воды. Этот график отличался от ранее существовавших тем, что он, например, резко подчеркнул различие питательных вод железнодорожного транспорта.

Запросами практики была вызвана и разработка массовой диаграммы. Для объединения на диаграмме массовых водных анализов надо было отразить на ней точками состава содержание по крайней мере шести главных ионов, а именно: кальция, магния, натрия, бикарбоната, сульфата и хлор-иона. Предложенный мной метод заключался в том, что в нем были объединены оба ионных треугольника путем ортогонального проектирования в солевой квадрат по правилам начертательной геометрии. Процесс смешения двух вод, который прослеживается по графику Огильви в виде прямолинейного, находит себе адекватное отражение в моих графических построениях.

Разработанные диаграммы выдержали строжайшую проверку: в них смешение двух вод идет соответственно прямой линии строго непрерывно и подчиняясь в количественных отношениях «правилу рычага». Мои графические приемы и необходимые для них расчеты привели, в частности, к заключению, что происхождение сульфата в кисловодских нарзанах нельзя объяснить растворением гипса и катионным обменом. Одновременно получает объяснение и подкрепляется количественным расчетом:

- 1) происхождение сульфатов как следствие окисления сульфидов (пирита);
- 2) наличие 2 г/л свободной углекислоты;
- 3) среднее повышение температуры воды на 7—8°;
- 4) плотное заполнение выделяющимся гипсом трещин в титонских глинах;

5) содержание иона SO_4^{2-} , превышающее более чем вдвое то, которое соответствует растворимости гипса (1.44 г/л).

С ростом содержания сульфатов в кисловодских нарзанах доля сульфата кальция уменьшается и сходит на нет. В типично сульфатных водах с высоким содержанием сульфат-иона во многих случаях можно доказать, что тут идет не растворение, а осаждение кристаллического гипса.

Углубленное изучение принципов физико-химического анализа Н. С. Курнакова и работ его последователей привело к более совершенной диаграмме, а именно, к двосиной тетраэдрической диаграмме. В ней можно отразить содержание в воде шести важнейших ионов. Ионно-солевой состав воды выражен тройной сопряженной точкой в пространстве или пятерной точкой в проекциях на плоскости. Таким образом, мы имеем диаграмму состава воды с точным соответствием одной точки состава на диаграмме одному определенному химическому составу с указанием общей минерализации.

Состав прудовых вод Сальской степи с ростом общей минерализации меняется на диаграмме почти прямолинейно и очень близко к лучу сульфат-иона.

Не задаваясь целью изучать отдельные частные свойства природных вод, я начал с изучения их основного свойства — изменения их состава в определенном направлении.

Это свойство воды легко выразить вектором, к чему я уже и прибегал при сравнении поверхностных сульфатных вод и глубинных щелочных вод. Диаграмма показывает, как изменяется состав воды р. Кубани от паводка к межени и как грунтовые воды сульфатного типа переходят с глубиной в щелочные артезианские воды.

Необходимо подчеркнуть, что диаграммы были мною созданы исключительно с целью объединения в едином построении составов сотен вод с указанием шести важнейших ионов. Никаких предвзятых теорий о направлении метаморфизации природных вод, об их генезисе у меня не было. Первой проверкой диаграмм было нанесение на них коррозионных вод Южно-Донецкой железной дороги и вывод из этого, что язвенная коррозия вызывается сульфатными водами, а не хлоридными, как это принято считать в Центральном Научно-исследовательском институте железнодорожного транспорта. Особенно много возбудило споров мое утверждение о сульфидном происхождении сульфатов. Общепринятое воззрение состоит в том, что гипс растворяется, а затем идет катионный обмен. Об экспериментальных доказательствах этого утверждения обычно не беспокоятся. Совершенно ясно, что тут мы встречаемся с догматическим утверждением, с застоем в науке, с признанием относительной истины за абсолютную. Размещение типичных сульфатных вод на моих диаграммах приводит к выводу, что чем богаче вода сульфатами, тем она дальше от точки, соответствующей гипсу. Изменение состава большого числа сульфатных и гидрокарбонатных вод указывает не на катионный обмен, а на накопление продуктов окисления шпирита и других колчеданов и на молекулярную адсорбцию.

Я собрал достаточно много доказательств не только весьма широкого распространения колчеданов на севере, но и прямые указания на сульфидное происхождение воднорастворимых сульфатов в воде Волги, Оки, Москва-реки, Западной Двины и других рек.

Мои графики-диаграммы позволяют провести сравнение вод сульфатного парзана, батальинской воды, московских «Бойни» и «Б. Ордынки» (с типичными водами зоны окисления сульфидов).

Гидрохимия находится на стыке химических и геологических наук; ближе всего она примыкает к геохимии. Однако гидрохимия имеет свой предмет и должна ко всем вопросам подходить со своей специфической точки зрения. Более того, именно от этого зависит оформление гидрохимии как отдельной самостоятельной научной дисциплины, а не аналитического отделения при гидрологии или гидрогеологии.

Часть гидрохимиков хотела бы ограничиться разработкой методов анализа и определением химического состава водных объектов. Но гидрохимики не могут пройти мимо химического взаимодействия между водой и горными породами и не могут ограничиться теми идеями, которые внесены в этот вопрос геологами и геохимиками.

Широко распространено у гидрогеологов и у гидрохимиков положение о последовательности промывания горных пород: сначала промываются легко растворимые хлориды, потом несколько менее растворимые сульфаты и, наконец, наименее растворимые бикарбонаты. Это положение в значительной степени искусственно. Во-первых, бикарбонаты не вымываются из горных пород, а вновь создаются и в промытых, и в непромытых породах. Во-вторых, в морских отложениях резко преобладают хлориды, сульфаты же во многих конкретных случаях являются типичным континентальным образованием и значит тоже являются новообразованием. Наконец, если верить общепризнанному механизму выветривания, то в числе бикарбонатов большое место должен был бы занимать бикарбонат натрия (сода), а эта соль вовсе не принадлежит к наименее растворимым. Пример р. Терска особенно ярко говорит в пользу участия сульфидов в формировании состава воды горных рек, так как в верхнем течении Терска нет гипсов, но имеется обилие сульфидов железа и цветных металлов.

Мои гипотезы о содооброзовании и накоплении сульфатов легко проверить опытом. Например, легко доказать, что в присутствии свежееобразованных окислов железа и воздуха растворы сульфата натрия превращаются в растворы бикарбоната натрия. Биохимическое же происхождение щелочных вод требует ряда дополнительных гипотетических предположений. Оно обычно доказывается гидрохимиками только на бумаге, для экспериментов же надо привлекать микробиологов. Еще легче показать, насколько быстро происходит окисление колчеданов при действии воды и воздуха.

Использование приемов геометрического (топологического) анализа, разработанных школой Н. С. Курнакова, привело к следующим выводам:

1) язвенная коррозия в паровых котлах связана в первую очередь с сульфатными водами;

2) метаморфизацию природных вод, приводящую к трем конечным типам самосадочных озер, надо изучать не в озерах, а в питающих их водах;

3) роль катионного обмена в формировании состава вод широкого кругооборота резко преувеличена; обычно одновременно происходит изменение состава как катионов, так и анионов, что объясняется растворением или осаждением солей, а также молекулярной адсорбцией;

4) рост содержания сульфатов в речных, прудовых и подземных водах обязан больше влиянию продуктов окисления сульфидов, чем растворению гипса с последующим катионным обменом;

5) типично сульфатные воды образуются, большей частью, с содержанием иона сульфата, значительно превосходящим содержание, отвечающее растворимости гипса; при их формировании гипс не растворяется, но выделяется в кристаллическом виде;

6) воды со значительным содержанием бикарбоната натрия образуются из вод, содержащих бикарбонат кальция и сульфат натрия, посредством коллоидно-химической адсорбции многовалентных ионов кальция и сульфата; поглощение иона сульфата окислами железа доказано экспериментально.

В гидрохимии вполне ясно определилась тенденция разработки новых графических приемов. Это направление будет продолжать развиваться, так как оно необходимо практике.

Наряду с совершенствованием методов исследования и с накоплением возможно более точных аналитических данных, необходим их синтез, достигаемый только геометрически. Необходимо разрабатывать более совершенные геометрические методы, следуя принципам Ломоносова, Лобачевского и Курнакова. Необходимо каждый вывод, полученный путем геометрической обработки, проверять всесторонним экспериментом и углублением наблюдений в природе. Наконец, в гидрохимии в целом и, в частности, в сборнике «Гидрохимические материалы» надо покончить с попыткой небольшой группы ограничить критику и самокритику, с попыткой запретить критический пересмотр установившихся теорий, с попыткой закрепить монополию на основные идеи в гидрохимии.

Новочеркасский политехнический институт
г. Новочеркасск

От редколлегии. Автор неверно излагает действительное положение с критикой научных взглядов, затронутых в его статье. Эти взгляды были освещены им в 14 печатных работах, вышедших за последние 8 лет, и подверглись сильной критике на предшествовавших всесоюзных гидрохимических совещаниях. Следовательно, в данном случае критиковались именно взгляды С. А. Дурова, что видно из содержания его статьи,

защитающей высказанные им ранее положения. Но, к сожалению, С. А. Дуров не воспринял критику и не хотел заняться самокритикой (что, конечно, ему никто не запрещал), в результате чего Ученый совет Гидрохимического института не одобрил некоторые его работы для опубликования.

В докладе С. А. Дурова на дискуссии не было заключительной фразы, приводимой в данном реферате, и ее появление в реферате после дискуссии есть результат неправильного реагирования С. А. Дурова на критику его доклада в прениях на дискуссии.

Т. Б. ФОРШ

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗОБРАЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

В результате маршрутных обследований поверхностных вод Сталинградской области выяснилось, что для выявления характерных черт химического их состава необходимо располагать методикой, допускающей возможность наглядного сопоставления данных массового анализа. Существующие методы наглядного изображения химического состава вод не дают возможности производить такое наглядное сопоставление. В связи с чем и разработан метод, достигающий разрешения поставленной задачи.

Принцип метода весьма прост и состоит в построении угловой диаграммы на основе абсолютных величин общей минерализации, с соблюдением разграничения на анионы и катионы. График-диаграмма, объединяя большое число вод, различных по составу и минерализации, отражает абсолютные величины как общей минерализации, так и отдельных компонентов и даст наглядное изображение процентного состава.

В графической обработке по предлагаемому способу представлены результаты анализов поверхностных вод Сталинградской области по пяти основным маршрутам 1951 г. Лимнологического отряда Ленинградского отделения Академии Наук СССР. Для сравнения составлены аналогичные графики по табл. 39 (реки) и 43 (озера) из книги О. А. Алексина «Общая гидрохимия» (1948).

Применение графического метода облегчило нахождение основных типов ионного состава поверхностных вод, выявило наличие переходных типов и, тем самым, облегчило возможность охарактеризовать отдельные группы водных объектов по их ионному составу.

Лаборатория озерадения
Академии Наук СССР
Ленинград

М. И. ТОЛСТОЙ

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД И ИХ ПОМЕНКЛАТУРА

Для морских условий осадкообразования, в которых, как известно, протекает процесс образования нефти, а в подавляющем большинстве и формирования нефтяной залежи, характерны определенные виды сильно минерализованных жестких $Cl-Na-Ca$ и реже хлоридно-гидрокарбо-

натно-натриевых вод, обогащенных иодом и бромом. Палеогеографические реконструкции территории нефтяных месторождений подтверждают сохранение в ряде пластов минерализованных древних вод морского происхождения, своеобразной особенностью которых является минерализация до 250 г/л, бессолевность, большое содержание хлора, брома, иода, иногда нафтеновых кислот и отношения $\frac{Cl}{Br}$, близкое к морским, т. е. 200—500. Уместно различать эти воды в возрастном отношении и дифференцировать геологический смысл, вкладываемый в различные их подразделения.

Древние морские воды по условиям залегания автором подразделяются следующим образом.

1. Седиментационные (реликтовые) воды — это воды, синхронные вмещающим породам. Эти видоизмененные воды сохраняются в образовавшихся определенного бассейна осадконакопления. По времени воды могут быть не тождественны содержащему их осадку (т. е. слою), а соответствовать определенному этапу, ритму осадконакопления.

Эта группа вод в природе встречается часто.

2. Погребенные воды — это видоизмененные воды, по своему возрасту моложе возраста вмещающих пород (например воды каменноугольного возраста, содержащиеся в породах девона). Эти воды принадлежат различным этапам осадконакопления. В породы они могли проникнуть в прошлое геологическое время. В СССР эти воды широко распространены, представляя основу глубоких минерализованных вод почти каждой провинции (Московская синеклиза, Волго-Уральская нефтеносная провинция, Бакинские месторождения).

Современные области питания у вод среднего девона отсутствуют, области разгрузки в огромной Восточно-Русской впадине этих вод не выявлены. Все это позволяет говорить об исключительно медленном передвижении вод в масштабе геологических эпох.

3. Унаследованные воды — это воды по своему возрасту древнее возраста вмещающих пород, проникшие в более молодые по возрасту породы в результате миграции и причини регионального характера (тектонизм).

По составу и минерализации эти воды часто «чужды» породам, в которых они находятся. Несмотря на процессы дальнейшего развития и преобразования во вмещающих породах, своеобразная специфичность этих вод сохраняется и в настоящее время.

Эта группа вод встречается в тектонически сложных районах: Приуралье (район реки Камы), Прикуриинский район Азербайджана и т. д.

Кроме древних гравитационных вод, в породах горных пород вместе с нефтью содержится некоторое количество (в отдельных случаях до 35—40% по отношению к объему пор породы), связанной (плечной) воды, так называемой остаточной.

В формировании состава минерализованных подземных вод морского происхождения автором выделяется несколько этапов:

- 1) седиментационно-диагенетический;
- 2) эрозийный;
- 3) этап нарушения человеком природного режима залежи.

Проблема формирования «запасов» пластовых вод тесно связана с уплотнением осадков и выжиманием, выдавливанием некоторой части вод из пор пород. Ионный состав вод формируется в диагенетическую стадию осадкообразования и определяется не только возрастом раствора, а той геологической обстановкой и условиями, в которых он образовался. Формирование происходит до завершения полного уплотнения

осадков, когда под влиянием давления происходит выжимание растворов солевого морского комплекса из мягких илов в другие породы с различными реакциями катионного обмена между растворами и илами, когда биос и органика преобразуются в углеводороды.

В этом сложном и еще недостаточно ясном для гидрогеологов и гидрохимиков процессе видную роль играет концентрирование вод, их дессульфирование, а также обмен основаниями между растворами и илами. Все это протекает в определенной геологической обстановке под влиянием климатических и биомических условий бассейна осадконакопления, жизнедеятельности организмов и бактерий.

Установлено, что формирование многих разбуренных глубоких структур Русской платформы было закончено в палеозое (девоне, карбоне, перми); к этому же времени было закончено и формирование нефтяной залежи, содержащейся в этих структурах. Очевидно, что в ряде случаев пластовые воды, сосуществующие с нефтяными залежками, были сформированы в $Cl-Na-Ca$ -вид в это же время.

На формирование ионного состава подземных вод влияет не только продолжительность соприкосновения вод и горных пород в условиях замкнутости и застойной среды, но и соответствующие обстановки диагенеза, которые протекают весьма своеобразно в зависимости от условий, места и времени.

В соответствующих геологических обстановках (нефтяные и газовые залежи) горные породы, газообразные и жидкие углеводороды, а также древние воды морского происхождения могут сохраняться в течение длительного времени «почти неизменными». При резком изменении геологических условий — эрозионном этапе, тектогенезе — древние воды преобразуются. Происходят вытеснение древних морских вод, сложные процессы смешения различных водоносных горизонтов, «разбавление и опреснение» минерализованных вод пресными, возникновение новых семейств и отрядов пластовых вод (Грозненская нефтяная провинция, различные артезианские бассейны пресных вод).

Наконец, в эволюции и развитии ионного состава глубоких подземных вод выделяется важный этап, уже не геологического характера, — нарушение человеком природного режима залежи и ее интенсивная разработка. Деятельность человека резко нарушает направленность естественного исторического процесса и приводит к изменению состава подземных вод и развитию новых видов и подвигов пластовых вод.

Управление и регулирование этими процессами — одна из задач передовой советской науки.

Всесоюзный Научно-исследовательский
институт гидрогеологии
и инженерной геологии
Москва

П. В. ДЕНИСОВ

РОЛЬ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ В ФОРМИРОВАНИИ СОЛЕВОГО СОСТАВА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД СЕВЕРНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ

Результаты многолетних гидрохимических исследований и гидрогеологические сведения о районе северного Тянь-Шаня позволили нам наметить общую схему формирования слабоминерализованных вод района. Выдвинутая нами схема формирования предусматривает органи-

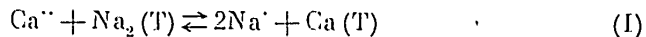
ческую связь отдельных типов вод; сам же процесс типизации рассматривается как результат изменения ионного состава воды атмосферных осадков в процессах их движения вглубь коренных массивов.

В общем процессе непрерывного изменения природной воды было выделено пять стадий формирования, обусловленных существующими термодинамическими условиями и процессами взаимодействия воды с горными породами. Качественными показателями метаморфизации при этом является изменение соотношения между отдельными компонентами ионного состава и, в частности, между Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ и кремневой кислотой.

Холодные слабо минерализованные воды характеризуются малым содержанием кремниекислоты и соотношением $\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Na}^+$.

Превращение холодных вод в термальные сопровождается увеличением содержания кремниекислоты и изменением концентрации катионов, что приводит к следующему соотношению: $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$.

Метаморфизации воды такого типа обычно объясняется обменными процессами между породой и ионным составом воды



и реакцией взаимодействия ионов кальция и магния с силикатами, в результате чего образуются труднорастворимые силикаты кальция и магния:



Используемые схемы метаморфизации применительно к формированию вод, связанных с кристаллическими породами, никем не апробированы и применяются без какого бы то ни было доказательства их реальности. Применимость их к условиям формирования природных вод северного Тянь-Шаня является в настоящее время предметом научно-исследовательских работ гидрохимиков Киргизского филиала АН СССР.

Полученные нами данные о величине растворимости CaSiO_3 показали, что процесс II типа никакой роли в формировании солевого состава термальных вод не играет. Растворимость силиката кальция достаточно велика и не ограничивает содержания ионов кальция, характерного для типичных терм северного Тянь-Шаня.

Та форма, в которой силикат кальция находится в водных растворах, еще недостаточно изучена, и поведение его в растворе не укладывается в рамки наших обычных представлений о растворимости солей. Изучение этих особенностей поведения силиката кальция является предметом наших дальнейших исследований.

Киргизский филиал Академии Наук СССР
г. Фрунзе

М. С. КАВЕЕВ

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРОДУКТИВНОЙ ТОЛЩИ ДЕВОНА И УСЛОВИЯ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Подземные воды, формирование состава которых связано с более древними геологическими периодами, имеют в толще осадочных пород Татарской АССР широкое развитие и представляют рассолы с преобладанием в своем составе ионов Na^+ и Cl^- . Они встречаются

Таблица 1

почти по всему разрезу осадочной толщи: с глубины 150—200 м в области гидродинамической разгрузки и 600—700 м — в области питания, до кристаллического фундамента, причем основная масса их заключена в карбонатной толще каменноугольных отложений и верхов девона, и лишь в низах толщи девона они приурочены в основном к песчано-глинистым образованиям нижнефранского подъяруса. По классификации В. А. Сулиной, эти воды, встречающиеся по всему разрезу карбона и девона, достигающему мощности в Татарской АССР до 1500—1800 м, относятся к хлоркальциевому типу.

Подземные воды, приуроченные к песчано-глинистым породам продуктивной толщи девона, характеризуются:

1) кислой реакцией, с колебанием pH в основном в пределах 5—6;

2) высокой минерализацией, преимущественно за счет концентрации ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , Br^- ;

3) отсутствием или незначительным содержанием ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} .

Средний химический состав и пределы колебания содержания отдельных компонентов, характеризующих воды продуктивной толщи девона, приведены в табл. 1.

По степени минерализации подземные воды девона Татарской АССР относятся к наиболее концентрированным рассолам с преобладанием ионов Na^+ и Cl^- . В отличие от рассолов, приуроченных к толще каменноугольных отложений, мы наблюдаем здесь значительно большее концентрирование ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Br^- и присутствие в большом количестве закисного железа. Последнее связано с литологиче-

Значение величины	pH*	Удельный вес при 18°	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺	Mg ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ^{''}	HCO ₃ [']
Содержание ионов (в г/л)												
Среднее	4.72	1.1867	0.22	60.6	3.21	23.5	4.96	0.257	0.062	165	0.153	0.014
Максимальное	6.55	1.1941	0.37	63.9	7.70	30.4	7.75	0.335	0.196	171	0.687	0.073
Минимальное	3.35	1.1804	0.05	48.3	1.59	21.1	4.07	0.128	0.00	141	0.0660	0.00
Содержание ионов (в г-экв.)												
Среднее	—	—	0.0125	2.637	0.08216	1.176	0.4077	0.00921	0.00334	4.650	0.00320	0.00023
Максимальное	—	—	0.0208	2.997	0.1970	1.518	0.6376	0.0120	0.0105	4.825	0.01482	0.0012
Минимальное	—	—	0.0025	2.101	0.0407	1.056	0.3318	0.0046	0.000	3.990	0.0013	0.00

* pH при стоянии в лабораторных условиях снижается до 2.2.

ским составом водовмещающей толщи, для которой характерно сравнительно высокое содержание закисного железа. Среднее содержание двухвалентного железа в аргиллитах продуктивной толщи девона равно 6.93%, с пределом колебания в различных его разностях от 3.52 до 9.54%, и оно, повидимому, вытесняется из породы растворами, содержащими NaCl.

Для выяснения возможных условий появления закисного железа и изменения состава природных вод в среде, представленной песчано-глинистыми породами, в Химической лаборатории Геологического инсти-

Таблица 2

	Опыт № 1		Опыт № 2			Опыт № 3	
	пресная вода до опыта (в г/л)	пресная вода, обработанная глиной продуктивной толщи девона (в г/л)	вода с глубины 635 м до опыта (в г/л)	а		искусственная вода (в г/л)	та же вода, обработанная глиной четвертичного возраста (в г/л)
				та же вода, обработанная аргиллитами девона (в г/л)	та же вода, обработанная глинами четвертичного возраста (в г/л)		
HCO_3' . . .	0.264	0.208	Отсутствует	0.061	0.073	0.349	0.073
CO_3'' . . .	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	0.030	Отсутствует
CO_2 (свободная) .	Не определено	Не определено	0.091	Не определено	Не определено	0.072	Не определено
Cl'	0.031	2.049	86.1	86.7	78.0	55.7	49.6
SO_4''	0.504	0.723	2.34	2.30	2.27	0.206	1.36
Ca^{++}	1.153	0.142	6.11	6.38	6.78	0.323	2.22
Mg^{++}	0.057	0.023	3.64	3.55	3.39	0.051	0.426
Fe_2O_3 (общая) . .	0.005	Не обнаружено	0.020	0.022	0.032	0.012	0.015
pH	7.50	7.86	7.89	7.63	7.84	7.53	7.55
Изменение pH в процессе опыта .	—	7.84	—	7.53	7.51	—	7.42
	—	7.86	—	7.21	7.36	—	7.33
	—	7.86	—	7.00	7.21	—	7.24
	—	7.86	—	6.95	6.90	—	7.21

тута Казанского филиала АН СССР были произведены простые экспериментальные работы. Для опыта брались аргиллиты девона с содержанием закисного железа около 7% и глина четвертичного возраста с содержанием закисного железа 4.25%, которые обрабатывались: 1) пресной подрусловой водой четвертичных отложений, 2) сильно минерализованной щелочной хлорнатриевой водой с глубины 635 м и 3) искусственно приготовленной хлорнатриевой водой (в 1 л водопроводной воды 100 г NaCl + + 5 г CaCO_3).

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Произведенные опыты (табл. 2) показывают, что обменная способность глины по отношению к водам различного состава проявляется неодинаково. Со слабо минерализованными водами (опыт № 1) наблюдается поглощение из раствора аргиллитами железа, кальция, магния и вытеснение из пород натрия. При этом происходит увеличение pH раствора.

Обратная картина наблюдается в опыте с сильно минерализованными водами. Как естественные (опыт № 2а и № 2б), так и искусственные (опыт № 3) щелочные хлорнатриевые воды при взаимодействии с глинами четвертичного возраста и аргиллитами девона частично вытесняют из той и другой разности породы кальций и железо. В опыте № 3, наряду с вытеснением железа и кальция, наблюдается также и вытеснение магния. В данном случае переход магния из твердой фазы в жидкую объясняется небольшим содержанием магния в искусственно приготовленной воде хлорнатриевого состава. Во всех произведенных опытах, за исключением опыта № 1 (табл. 2), при взаимодействии аргиллитов и глин с сильно минерализованными хлорнатриевыми водами происходит снижение рН раствора, что связано с увеличением в составе воды количества железа, вытесненного из породы растворами хлористого натрия.

Опыты производились путем пятикратной обработки отдельных навесок пород одним и тем же объемом воды, причем рН проверялось после обработки каждой новой порции пород. Как видно из табл. 2, рН постепенно снижается, и ни в одном опыте, где применялись хлорнатриевые воды, мы не имеем стабилизации величины рН. Этот факт дает нам основание допустить возможность достижения значительно более низкого значения рН раствора при более длительной обработке его с применяемыми в опыте породами.

Как видно из изложенного, произведенные (даже кратковременные) опыты показывают, что закисное железо, присутствующее в водах продуктивной толщи девона, образовалось за счет взаимодействия хлорнатриевых вод с железосодержащими глинистыми породами. Переход железа в ионно-дисперсное состояние приводит к снижению величины рН и тем самым изменяет общий ход направления гидрохимических процессов. Так, например, гидрохимические процессы в продуктивной толще девона, в условиях кислой среды, ведут к значительно большему накоплению щелочноземельных металлов (Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++}) и некоторых галондов (например Br^{-}).

Гидрохимические процессы в условиях осадочной толщи Татарской АССР, в зависимости от истории физико-географических условий, в целом ведут к накоплению в глубинных горизонтах осадочной толщи более устойчивых в водной среде компонентов. На этом общем фоне, как показали наши исследования, в зависимости от физико-геологических условий происходит формирование различного состава вод, характеризующихся определенными, специфическими для данной среды, свойствами.

Казанский филиал Академии Наук СССР
Казань

В. В. ЭЦШТЕЙН

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОЗЕРНЫХ РАП МАТЕРИКОВЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОЗЕР

Вопросы формирования озерных вод (рап) — один из наиболее интересных в геохимическом отношении и имеют, кроме того, прикладное значение.

Нами изучались основные закономерности соленаккумуляции и метаморфизации озерных рап. Первым этапом этих работ явилось построение

рациональной генетической классификации озер, развивающей все предыдущие. Согласно предложенной нами в 1937—1939 гг. классификации три основных типа озер были подразделены на подтипы, а именно: сульфатный — на два (в зависимости от отношения эквивалентов натрия и хлора): хлормagneвий и глауберовый; карбонатный (щелочной) тип был подразделен на четыре подтипа.

Разделение озер по химическому составу на три основных типа было предложено М. Г. Валяшко еще в 1939 г. в развитие известных классификаций акад. Н. С. Курнакова и С. А. Щукарева. В дополнение к схеме метаморфизации озерных рап по Валяшко, заключающейся в постепенном переходе озер карбонатного типа через сульфатный в хлоридный, нами был выявлен и обратный ход метаморфизации — постепенное ощелачивание хлоридных и сульфатных озер и переход их в конечный щелочной (карбонатный тип).

Во втором варианте классификации озер и схемы метаморфизации М. Г. Валяшко, одновременно с нами, пришел к совершенно тем же положениям. Эта новая схема и явилась основной рабочей гипотезой в наших исследованиях.

В метаморфизации озер важную роль играют диффузионные процессы, обуславливающие постоянный обмен ионами (солями) между илами и рапой. Нами установлено, что в озере Карачи в течение 15 лет произошло выравнивание солевых концентраций, связанное с сильным опреснением рапы.

В иловых растворах озер протекают интенсивные процессы биохимической сульфат-редукции, связанные с накоплением сернистых соединений и гидрокарбонатов и выделением свободной CO_2 . При этом растворяются карбонаты Ca и Mg и становится возможным вытеснение поглощенного илами Na .

Ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , а также Na^+ , диффундируя из иловых растворов в рапу, изменяют ее химический состав в сторону ощелачивания. Повышение щелочности озер может также происходить и вследствие усиленного их питания щелочными грунтовыми водами из солонцовых горизонтов. Суммируясь, оба эти процесса метаморфизируют рапу, приводя к накоплению ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} и уменьшению концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} — ионов, выпадающих в виде карбонатов.

В составе постоянных твердых фаз илов щелочных материковых озер мы всегда находим карбонаты Mg . Этот факт может послужить косвенным указанием на то, что этот магний вышел из рапы вследствие ее нарастающей щелочности.

Десятилетие 1941—1951 гг. в Зауралье и Западной Сибири характеризуется резким повышением уровня всех озер, связанным с падением их минерализации, а также подъемом уровня грунтовых вод. Началось интенсивное расслоение иловых отложений и усиление грунтового питания озер. Уменьшение солености растворов создало благоприятные условия для усиления процессов сульфат-редукции. Таким образом создались чрезвычайно благоприятные условия для стимулирования процессов метаморфизации.

Изучение аналитических материалов по ряду озер за 15—20 лет позволило нам убедиться в действительном течении процессов материковой метаморфизации. Во всех озерах повысилась относительная щелочность. Так, например, в озерах Горькое-Виктория и Горькое-Хомутинино при падении минерализации вдвое, абсолютное значение щелочности почти не изменилось. То же явление наблюдается и в ряде других озер, относящихся к глауберовому типу сульфатных озер и щелочному, с отчетливо выраженными и далеко зашедшими процессами метаморфизации.

Несомненно, что повышение щелочности рапы связано с диффузией бикарбонатов кальция и магния в рапу из иловых растворов. Если нарастание относительной щелочности рапы будет одновременно сопровождаться эквивалентным повышением концентрации ионов кальция и магния, при последующем сгущении рапы избыточные количества этих карбонатов выпадут в осадок. Повышение щелочности будет носить обратимый характер и метаморфизации рапы за собой не повлечет. Лишь в том случае, если избыточная относительная щелочность уравновесится не только катионами Ca^{++} и Mg^{++} , а и катионом Na^+ , можно говорить о стойком, необратимом оцелачивании рапы.

Произведения нами для озер глауберового и щелочного типа вычисления показали, что прирост относительной щелочности (%-экв.) оказался выше прироста Ca^{++} и Mg^{++} , т. е. налицо факт необратимой метаморфизации в сторону оцелачивания.

Иная картина наблюдается в гипсуемых озерах с пониженной щелочностью рапы (Сунгурдук-Куль, Кривое). Здесь прирост относительной концентрации катионов Ca^{++} и Mg^{++} значительно выше прироста щелочности и SO_4^{--} -иона, и часть катионов щелочных земель уравнивается Cl^- -ионом. При сгущении рапы выпадут в осадок карбонаты Ca и Mg и CaSO_4 , избыток же Ca^{++} и Mg^{++} , в виде хлоридов, останется в рапе, увеличив ее жесткость. Здесь процессы метаморфизации идут по направлению к хлоридному типу озер.

К сожалению, мы не можем различать влияние диффузионных процессов и грунтового питания, так как наши расчеты выражают лишь их суммарный итог.

Процессы метаморфизации удобнее всего наблюдать в озерах с достаточным грунтовым питанием и недефицитным водным балансом. В них возможны лишь обратимые зимние политермические садки мирабилита. В озерах усыхающих, с изотермическими садками солей, описанные нами явления отходят на задний план перед мощными садками солей и их последующим растворением. Как правило, озера, метаморфизирующиеся по хлоридному типу, очень редко достигают конечного состояния, задерживаясь на промежуточных стадиях. Этим, может быть, возможно объяснить преобладание сульфатного типа у природных вод. Чаще встречаются конечные типы материковой метаморфизации — щелочные озера.

В настоящее время нами ведутся экспериментальные работы по изучению метаморфизации озер.

Свердловский научно-исследовательский институт
физических методов лечения и курортологии
Министерства здравоохранения РСФСР
Свердловск

А. А. СМЕРНОВ

О ФОРМИРОВАНИИ УГЛЕКИСЛЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

На протяжении многих десятков лет углекислые подземные воды и азотные гидротермы по происхождению считались ювенильными (продуктом магмы и метаморфических процессов).

Наши советские исследователи за последние 20 лет установили, что, в частности, вода и азот азотных гидротерм имеют атмосферное происхождение.

Воды углекислых подземных вод большинство исследователей приписывает также атмосферное происхождение, однако углекислота этих вод до сих пор признается как эндогенная (метаморфическая, обусловленная магматическими очагами). Принято считать, что углекислые воды формируются за счет поствулканических углекислых струй, возникающих в земной коре тех областей, где в недавнем прошлом наблюдалась вулканическая деятельность (но не в непосредственной близости к современным вулканическим очагам).

Производя изучение углекислых вод южного Дагестана в период 1943—1945 гг., автор обратил внимание на то, что условия этого района не соответствуют тем условиям, которые, согласно существующим представлениям, необходимы для формирования углекислых подземных вод (на расстоянии до 100—200 км и более послепалеозойских изверженных пород нет, в том числе и на больших глубинах). Кроме того, выяснилось, что в газовых залежах, находящихся на различных глубинах одних и тех же структур, содержание углекислоты уменьшается в направлении сверху вниз (от 8—19% в верхних залежах, находящихся непосредственно над горизонтом с углекислыми водами, до 1% в более нижних). Ниже горизонта углекислых вод (верхнемеловые известняки и мергели фораминиферовой свиты) подземные воды других горизонтов не являются углекислыми.

Все это противоречит существующим представлениям об ювенильном происхождении углекислоты в указанном районе.

Считать углекислоту продуктом воздействия высокой температуры на водовмещающие известняки или продукты взаимодействия сульфатов подземных вод с залежами углеводородов не представляется возможным по следующим причинам:

а) температура подземных вод в южном Дагестане не превышает 50—65°С.

б) процесс десульфирования имеет широкое распространение, однако нигде в таких случаях существенного накопления свободной CO_2 не отмечается.

В результате десятилетнего изучения вопроса о формировании углекислых вод СССР автор пришел к такому заключению.

1. Представление о распространении углекислых подземных вод в областях с существующей или прошедшей вулканической деятельностью не является всеобщим и не может считаться доказанным. Имеется много источников углекислых вод там, где вулканическая деятельность не проявлялась с мезозоя, палеозоя и более древнего времени (Киргизия, Тянь-Шань, Крым, Украинский кристаллический массив, южный Дагестан, многие участки в горной части Кавказа и Забайкалья), где на десятки километров нет даже признаков магматических очагов более поздних, чем палеозойские. Наоборот, на многих участках с недавним или современным вулканизмом нет углекислых вод, а есть азотные воды атмосферного происхождения, местами содержащие метан и сероводород биохимического происхождения (большинство лакколлитов Пятигорья, многие участки в районе Приморского и Хабаровского краев, западное Забайкалье и др.). Кроме того, при высоких температурах в период проявления вулканизма углекислоты и углекислых вод нет, наоборот, они появляются после остывания пород, когда вулканическая деятельность потухнет.

2. Углекислые воды в горных областях обычно низкотемпературные и приурочены к неглубоким тектоническим разломам. Азотные гидротермы, наоборот, высокотемпературные и приурочены к глубоким разломам.

UNIV. OF
BERLIN

Несмотря на то, что углекислые воды и азотные гидротермы часто выходят на близком расстоянии одни от других, в азотных гидротермах углекислота практически отсутствует. Между тем, азотные гидротермы, судя по их температуре, ближе располагаются к зоне предполагаемого выделения CO_2 из пород, а растворимость CO_2 в воде в 50—85 раз больше растворимости азота. Факты показывают, что в азотных гидротермах удерживаются даже такие химически активные газы, как сероводород и избыточный (при высокой температуре) азот, имеющийся в них обычно в количестве лишь нескольких миллилитров на литр воды (выделение азота из гидротерм наблюдается только на выходах их).

Следовательно, в случае поступления метаморфической углекислоты с больших глубин, гидротермы были бы не азотными, а углекислыми.

3. В углекислых водах и азотных гидротермах типичные метаморфические газы отсутствуют, между тем, в частности, в водах фумаролл, являющихся атмосферными, метаморфические газы обнаруживаются, и эти воды часто оказываются кислыми.

4. Принимая во внимание низкую температуру углекислых вод (например Забайкалья и Тянь-Шаня — до 3—4°), а также критическую температуру CO_2 , равную 31.3°C, приходится считать, что в указанных областях ниже углекислых вод имеется зона, мощностью до 900 м, в которой существование газообразной углекислоты невозможно. Последняя должна переходить в жидкое состояние и опускаться снова вниз в зону, где температура выше критической для данного газа.

5. Содержание CO_2 в углекислых водах доходит до 3.5 г/л. Такое количество CO_2 может раствориться в воде при парциальном давлении этого газа, меняющемся от долей атмосферы до 1 атм. В пределах артезианских склонов, а также предгорных и межгорных депрессий и грабенных метаморфическая углекислота, движение которой предполагается с больших глубин под большим давлением; должна растворяться в воде в количестве 40—50—100 г/л и даже больше. Однако нигде в мире вод с таким содержанием CO_2 до сих пор не было обнаружено.

6. Неубедительность существующих представлений о формировании углекислых подземных вод видна из наличия следующих весьма показательных фактов:

а) Из большого количества лакколлитов Пятигорья лишь у двух из них (горы Железная и Машук) имеются углекислые воды, причем выходы углекислых вод на северных склонах этих лакколлитов отсутствуют. Все данные свидетельствуют о том, что к этим лакколлитам углекислые воды подходят по зонам разломов из горной части района. В районе Кисловодска и Долины Нарзанов послепалеозойских изверженных пород нет.

б) По последним данным температура вод на контакте мезозоя с фундаментом древних метаморфизованных пород этого района не превышает 80°C. Такая температура явно недостаточна для предлагаемого выделения углекислоты из карбонатных пород мезозоя.

в) При решении вопроса о формировании углекислых вод в районе Кисловодск—Железноводск не учитывается наличие их в горной части района (Долины Нарзана, Березовка, Лохраны, Хабаз, Хасаут, Эшкакон). Между тем, безусловно отсюда эти воды поступают в северном направлении к различным участкам современной разгрузки их.

Аналогичные же выводы можно сделать и при рассмотрении данных об источниках области современного вулканизма. Из материалов о термальных источниках Камчатки (Б. И. Пийп, В. В. Иванов) можно видеть, что там имеются в основном азотные гидротермы и что заключения об

ювенильном или только метаморфическом происхождении углекислоты имеющихся здесь малочисленных углекислых источников находятся в явном противоречии с фактическими данными.

К сомнительно метаморфической углекислоте здесь можно отнести лишь углекислоту вод fumarolli (атмосферных — по признанию В. В. Иванова). Содержание свободной углекислоты в них колеблется от нескольких миллиграммов на литр воды до 0.258—0.482 г/л. Эти воды при наблюдающихся температурах явно недонасыщены углекислотой.

Так как эти воды содержат серную кислоту и являются кислыми (рН 1.0—3.6), то не исключается возможность, что CO_2 в таких случаях возникает при воздействии кислоты на карбонаты пород. Источники типичных углекислых вод на Камчатке не содержат ни серной кислоты, ни метаморфических газов, являются холодными и выходят на склонах или у подножий гор из неглубоких тектонических разломов, пересекающих древние палеозойские породы на расстоянии от нескольких десятков до нескольких сотен километров от действующих вулканов.

На Камчатке в настоящее время не наблюдается сколько-нибудь существенных количеств метаморфической углекислоты, так как в сфере достаточного влияния вулканических очагов она, повидимому, выделялась значительно ранее.

Сделав такие выводы о существующих представлениях в отношении генезиса углекислоты, оставалось допустить, что наблюдающиеся в настоящее время углекислые воды есть продукт каких-то поверхностных явлений.

В результате проведенных автором опытных работ и изучения вопросов формирования углекислых подземных вод были сделаны также следующие выводы.

1. Явления термодиффузии газов не только могут быть воспроизведены в лабораторной и заводской обстановке, но и широко распространены в природе.

В силу этого явления процессу дифференциации подвергаются, в частности, газы атмосферы и зоны окислительных процессов в тектонических разломах, пересекающих скальные породы, в трещинах скальных пород и в изолированных карстовых полостях — выше уровня подземных вод. Это явление в указанных условиях подтверждается накоплением углекислоты в карстовых пещерах и каналах, дегазацией в зимний период углекислых вод в тектонических разломах горных областей, вынадеванием травертинов из вод многих источников лишь в летний период и т. д. Отрицать явление термодиффузии газов в указанных условиях нельзя.

В результате явлений термодиффузии газов в указанных условиях могут формироваться и формируются азотные, углекислые и азотно-углекислые воды.

2. Формирование углекислых подземных вод происходит в условно открытых (с наличием условий для движения газов и воды) неглубоких тектонических разломах и в «глубоких» изолированных, карстовых каналах, пересекающих плотные, не выветрелые или маловыветрелые (т. е. за пределами разломов или карстовых каналов, практически не трещиноватые) породы горно-складчатых областей. Это явление обуславливает процесс термодиффузии газов атмосферы и газов, возникающих в зоне окислительных реакций, если вода в разломах находится в виде изолированного потока и имеет температуру ниже средней летней температуры воздуха для данного участка.

3. Поглощаемая водой углекислота восполняется из атмосферы и зоны окислительных реакций при непрерывном движении их в силу про-

песса термодиффузии. Насыщение воды углекислотой происходит не в одном пункте, а на значительной протяженности разлома.

Наоборот, если вода разломов и породы, вмещающие ее, имеют температуру более высокую, чем средняя летняя температура атмосферы для данного участка, то в зависимости от температуры формируются азотные воды или азотные гидротермы.

Высказанные положения о формировании углекислых подземных вод находятся в полном соответствии с их свойствами (и с другими природными факторами) и окончательно подтверждаются, в частности, фактом дегазации этих вод в открытых тектонических разломах в холодные периоды года, а также восстановлением газового состава их — весной и летом.

4. Эффективность и направленность термодиффузии газов в указанных условиях зависят от соотношений и разности температур атмосферы на поверхности земли и воды, находящейся в разломе или карстовом канале, а также от глубины (высоты) последних от поверхности земли до уровня воды. Указанные обстоятельства обуславливают различные концентрации и различное соотношение газов в подземных водах.

5. Процессы термодиффузии газов протекают в разломах выше уровня воды, находящейся в них, т. е. выше тальвегов местных долин и ущелий. Для протекания термодиффузии газов необходимы такие разломы, в которых может происходить перемещение их молекул из атмосферы, а также движение воды (условно открытые). Следовательно, наиболее благоприятным для формирования углекислых подземных вод является не недавний вулканизм, а сравнительно молодые неглубокие разломы, пересекающие маловетрелые плотные (скальные) породы высокогорий, расчлененных глубокими долинами и ущельями с большими разностями отметок поверхности земли. Указанные условия чаще всего наблюдаются в горноскладчатых областях сравнительно недавнего происхождения. Однако такие же условия имеются в пределах некоторых древних горноскладчатых образований (например Тянь-Шань в пределах Киргизии).

В районах с низкой температурой пород в верхней части земной коры (особенно со сплошной или островной вечной мерзлотой) процессы термодиффузии газов, сопровождающиеся накоплением внизу углекислоты, протекают весьма эффективно также и в условно открытых разломах, пересекающих плотные породы районов с небольшими разностями отметок поверхности земли.

При наличии соответствующих условий указанные явления протекают в любых районах земного шара, вне зависимости от наличия или отсутствия современного или недавнего проявления вулканизма.

6. В пределах многих древних горноскладчатых областей нет условий для формирования углекислых подземных вод; в этих областях часто нет разломов недавнего происхождения; древние разломы — закрытые, сцементированные вместе с горами; нет глубоких долин и ущелий; породы сильно выветрелые, почти всюду трещиноватые и водоносные; подземные воды находятся на небольшой глубине; в верхней части земной коры, над подземными водами, газы имеются всюду, и они находятся в непрерывном активном движении во всех направлениях, происходит их непрерывное перемешивание; коренные породы часто покрыты мощным чехлом четвертичных отложений, что затрудняет связь этих газов с атмосферой и т. д.

7. Кроме горноскладчатых областей, углекислые воды имеются также в некоторых предгорных и межгорных депрессиях, а также и в грабнях, однако углекислыми они становятся не здесь.

В эти структуры углекислые воды поступают из тектонических разломов, пересекающих смежные горные сооружения.

8. В горных областях, т. е. в областях их формирования, углекислые воды имеют небольшие температуры. Об этом свидетельствуют имеющиеся отечественные и зарубежные данные.

Значительную температуру эти воды приобретают лишь в следующих случаях:

а) когда они поступают из участков формирования в глубокие горные зоны предгорных или межгорных депрессий, а также грабенных;

б) когда в горной области тектонический разлом имеет неодинаковую глубину, и углекислые воды, сформировавшись в неглубокой части разлома, поступают в глубокую закрытую часть его (аналогично азотным гидротермам);

в) когда в горной области неглубокий разлом, где происходит формирование углекислой воды, пересекается глубоким разломом, куда поступает и где нагревается эта вода;

г) когда углекислая вода поступает к современным вулканическим очагам с отдаленных от них участков;

д) в случае воды фумаролл, о чем было сказано ранее.

9. Формирование углекислых вод в тектонических разломах горных областей происходит лишь в теплое время года. В холодное время года углекислые воды в открытых разломах дегазируются, что и дает основание определенно утверждать об отсутствии обусловленности углекислых вод эндогенными процессами.

В предгорных депрессиях (типа южного Дагестана, района Кисловодск—Железноводск) воды не дегазируются, так как они покрыты осадочными породами большой мощности и непосредственной связи с атмосферой не имеют.

10. Процессы термодиффузии газов, приводящие в указанных условиях к формированию подземных углекислых вод и вод с повышенным содержанием углекислоты, необходимо учитывать при изучении карстования карбонатных пород, выветривания пород и при рассмотрении вопросов рудообразования. Эти явления необходимо учитывать также при рассмотрении вопросов геохимии природных газов в земной коре и их классификации.

Содержание CO_2 (н г/л) в разное время года

Киргизия, Тянь-Шань, район Кара-Киче:						
источник № 6	1.518	2.335	0.803	0.639	0.444	
	19 VI 1950	28 VI 1949	28 X 1951	28 II 1952	29 III 1952	
источник № 5	2.127	2.335	0.100	0.386	0.357	
	19 VI 1950	28 VI 1949	28 X 1951	28 II 1952	29 III 1952	
Кавказ, Долина Нарзанов:						
источник № 1	2.177	0.387	1.883	—	2.041	0.880
	17 IX 1946	1 II 1952	21 VII 1952	8 IX 1952	5 X 1952	1 III 1953
	2.992	0.584	2.523	2.297	2.776	1.012
источник № 2	17 IX 1946	1 II 1952	21 VII 1952	8 IX 1952	5 X 1952	1 III 1953

Для проверки справедливости выводов о накоплении углекислоты в низкотемпературных водах тектонических разломов в результате процессов термодиффузии газов воздуха и возникающих в зоне окислительных реакций, были организованы наблюдения за некоторыми источниками,

выходящими непосредственно из тектонических трещин у подножий склонов долин. Результаты наблюдений, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что воды в указанных условиях становятся углекислыми в теплое время года и, наоборот, дегазируются осенью и зимой и, следовательно, подтверждают справедливость указанных выводов.

Всесоюзный Научно-исследовательский институт
гидрогеологии и инженерной геологии
Москва

А. А. БРОДСКИЙ

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Объяснить формирование химического состава подземных вод одним каким-либо процессом (даже широко распространенным и кажущимся всеобъемлющим) невозможно. Это формирование определяется целым рядом процессов, обуславливающих все многообразие химического состава подземных вод, причем все они взаимосвязаны и взаимообусловлены. Советскими гидрогеологами и гидрохимиками проделана большая работа по выявлению и изучению отдельных процессов и условий для ряда конкретных естественно-исторических районов формирования химического состава подземных вод.

Основным источником компонентов минерализации подземных вод являются воднорастворимые соли из осадочных пород и продуктов выветривания во время образования пород.

Но как и в каждой науке, так и при выявлении формирования химического состава подземных вод основным является не происхождение, а закономерности перераспределения. Основные закономерности перераспределения выявляются в гидрохимической зональности подземных вод, установленной и изученной рядом советских гидрогеологов (В. С. Ильин, Ф. П. Саваренский, О. К. Ланге, Г. Н. Каменский, Ф. А. Макаренко, П. К. Игнатович и др.) на основе развития идей выдающихся русских ученых В. В. Докучаева и В. И. Вернадского.

Для того, чтобы выявить принципы перераспределения солей, необходимо отвлечься от многообразия природных условий и представить себе водоносный горизонт, имеющий на всем протяжении однородную литологическую характеристику как в отношении скелетных частиц, так и в отношении распределения воднорастворимых солей. Движение подземных вод в этом водоносном горизонте, в течение длительного геологического времени, представлено в таблице (стр. 108).

Из приведенной таблицы видно, что обязательными условиями для образования гидрохимической зональности являются: наличие движения подземных вод; непрерывное осуществление взаимодействия подземной воды и породы; осуществление этих процессов в течение длительного геологического времени.

Вопрос о движении подземных вод, расположенных выше даже весьма отдаленных эрозионных врезов, решен положительно целым рядом исследований. Более сложен и менее ясен вопрос о наличии движения подземных вод, расположенных значительно глубже самых глубоких эрозионных врезов. Но здесь обращает на себя внимание факт очень большой минерализации (сухой остаток 200—300 г/кг) этих вод.

Гидрогеологические области	Ориентировочная величина минерализации (в г/кг)	Вещества, растворенные подземными водами	Широко распространенные соли в породе	Преобладающие в химическом составе подземных вод			
				по преобладанию анионы		по преобладанию катионы	
				1-й	2-й	1-й	2-й
Область питания	До 1	Карбонаты, сульфаты, хлориды.	Карбонаты кальция и магния.	HCO_3'	SO_4''	Ca''	Mg''
Область циркуляции (транзита).	1—30	Сульфаты, хлориды.	Карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция.	SO_4''	HCO_3'	Ca''	Na^+
				SO_4''	Cl'	Na^+	Ca''
Область погружения или относительно застоя.	Свыше 30	Хлориды.	Карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция и (натрия), хлориды натрия и (магния).	Cl'	SO_4''	Na^+	Mg''

Эта величина во много раз превышает минерализацию вод, располагающихся выше эрозийного вреза, за исключением минерализации неглубоко залегающих вод, подвергающихся интенсивному испарению. Высокая минерализация этих вод может объясняться концентрированием раствора за счет удаления молекул H_2O . Пути этого удаления еще не ясны. Это может происходить за счет молекулярного (пленочного) движения, адсорбции и, может быть, отчасти за счет подземного испарения. Концентрирование растворов за счет удаления молекул H_2O вызывает уменьшение объема подземных вод в глубоких частях водоносного горизонта. Но так как все части водоносного горизонта связаны между собой, то уменьшение объема воды в одной части, водоносного горизонта вызывает приток воды из вышележащих частей его. Таким образом осуществляется движение подземных вод и в глубоких подземных водах. Это предположение подтверждается особенностями концентрирования в глубоких подземных водах ряда микроэлементов.

Взаимодействие подземных вод и пород выше эрозийных врезов определяется в основном процессами растворения. Выпадение из раствора здесь протекает при превышении растворимости солей, изменении температурных и газовых условий и за счет адсорбции. Ниже эрозийных врезов происходит, в основном, выпадение солей за счет концентрирования растворов, но при этом происходит и растворение, что подтверждается элементарными расчетами. В обоих случаях взаимодействие осуществляется также посредством катионного обмена.

Основным результатом движения подземных вод по породам является образование гидрохимической зональности (образование последовательной смены гидрокарбонатной сульфатной и хлоридной зон). Эта зональность в основном развивается в горизонтальном направлении — по пласту. Так называемая вертикальная зональность образуется в результате того, что горизонтальные гидрохимические зоны, образованные в отдельных водоносных горизонтах, лежащих ярусами друг под другом, имеют

различную горизонтальную протяженность. Только в отдельных случаях при наличии большой мощности (сотни метров) однородной водопроницаемой толщи, дренированной только в самой верхней части, образуется собственно вертикальная зональность. Характер гидрохимической зональности видоизменяется в зависимости от типа вод, пород и от изменения геолого-гидрогеологических условий.

В большинстве случаев формирование подземных вод происходит за счет слабо минерализованных поверхностных вод (гипсометрически высокое положение областей питания), в отдельных случаях — за счет сильно минерализованных поверхностных вод (озера, моря), конденсации паров и синтеза воды. Но все эти воды включаются в общую систему подземных вод и основным ведущим моментом формирования химического состава их является процесс, образующий гидрохимическую зональность.

Изменения химического и механического состава пород накладывают отпечаток на формирование химического состава подземных вод, но ни в коем случае не ликвидируют влияния процесса, обуславливающего образование гидрохимической зональности.

В большинстве водоносных горизонтов (пластовых и грунтовых) наблюдается, как минимум, химическая трехслойность (слои, прилегающие к верхнему и нижнему водоупорам и средняя часть).

Изменения химического состава в геологической истории проходят неравномерно, т. е. не сплошным потоком, а с образованием качественно определенных этапов в виде зон минерализации.

Основными и наиболее изученными процессами, накладывающими тот или иной отпечаток на результаты основного процесса, формирующего гидрохимическую зональность, являются:

а) процесс десульфирования, характерный для нахождения подземных вод в условиях восстановительной обстановки, который создает дифференциацию содержания ионов SO_4^{2-} от очага возбуждения процесса к периферии; региональное распространение этот процесс имеет для глубоко залегающих водоносных горизонтов и грунтовых вод районов избыточного увлажнения;

б) процесс «окисления», характерный для перехода от восстановительных условий к окислительным; воды имеют пониженное значение pH, обогащены тяжелыми металлами, в их составе преобладают ионы SO_4^{2-} и Ca^{2+} ;

в) процесс катионного обмена, характерный для условий циркуляции слабо минерализованных вод в засоленных породах («рассоление») и сильно минерализованных вод в незасоленных породах, содержащих поглощительный комплекс, постоянно возобновляющий поглощенные катионы; этот процесс ведет к образованию «содовых» вод различной минерализации или хлоридно-натриево-кальциевых вод высокой минерализации; для вод «рассоления» характерно повышенное содержание магния вплоть до преобладания его над другими катионами; катионный обмен в той или иной степени участвует почти во всех случаях формирования химического состава подземных вод;

г) процесс «разбавления», свойственный водам местных областей питания, при наличии общего фона более сильно минерализованных вод в условиях пород, не содержащих поглощительного комплекса;

д) процесс повышения температуры, типичный для глубокой циркуляции подземных вод, характеризующийся преобладанием натрия в катионной части вне зависимости от величины минерализации, хотя распределение преобладающих анионов и подчиняется закономерностям, присущим гидрохимической зональности;

е) процесс повышения содержания CO_2 , характерный для подземных вод, циркулирующих в разломах и имеющих более низкую температуру, чем окружающая обстановка, или для водоносных горизонтов, заключенных в водонепроницаемые пласты при наличии процессов, образующих CO_2 внутри этих пластов. Для этих вод свойствен в основном гидрокарбонатный характер минерализации (содержание иона HCO_3 более 400—500 мг/л).

Существует ряд и других процессов.

Характер химического состава, формирующегося под влиянием одного и того же процесса, зависит от того, в какой гидрохимической зоне действует процесс, от этапов развития самого процесса и от деталей конкретной геолого-гидрогеологической обстановки, в результате чего происходят закономерные изменения химического состава подземных вод от очага возбуждения этого процесса к периферии.

Наложение перечисленных выше процессов на основной процесс формирования химического состава подземных вод приводит к многообразию химического облика подземных вод различного рода и вида (грунтовые и пластовые воды, грунтовые воды лесостепной полосы и степей, подземные воды, циркулирующие в соленосных породах, «нефтяные» воды, «рудничные» воды, «углекислые» воды и т. д.).

Дифференциация компонентов минерализации, производимая основным процессом, и наложение на это других процессов определяют закономерности пространственного распределения минерализации подземных вод.

Таким образом, ведущим процессом для формирования химического состава является изменение растворяющей способности подземных вод и нераспределение ими солей в породе при движении подземных вод. Этот процесс не умаляет значения влияния на формирование химического состава подземных вод других процессов и всей совокупности геолого-гидрогеологической обстановки, но определяет и направляет другие процессы и результаты их влияния, а также влияния геолого-гидрогеологической обстановки на изменения химического состава подземных вод.

Такая постановка позволяет четко выявить связи между химическим составом подземных вод и их геолого-гидрогеологической обстановкой. Выявление этой связи позволяет использовать изучение химического состава подземных вод для повышения эффективности решения ряда задач, стоящих перед гидрогеологией и инженерной геологией, и расширяет круг этих задач (роль подземных вод в формировании месторождений и осадочных пород).

Признание движения подземных вод в его различных формах основным фактором формирования химического состава подземных вод, при взаимной связи отдельных частей водоносного горизонта и водоносных горизонтов, позволяет обосновывать и проектировать мероприятия для целенаправленного изменения химического состава подземных вод в водоносных горизонтах.

Всесоюзный Научно-исследовательский институт
гидрогеологии и инженерной геологии
Москва

РЕЗОЛЮЦИЯ ДИСКУССИИ ПО ВОПРОСАМ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

I. По докладам М. Г. Валяшко, Н. П. Воронкова, Е. С. Буркесера и Н. Е. Федоровой, В. М. Левченко и К. А. Макаровой, В. В. Эпштейна

В докладе М. Г. Валяшко дано широкое геохимическое обобщение, позволяющее установить общие закономерности формирования химического состава природных вод на геохимической основе, и обоснованы принципы рациональной классификации природных вод.

В докладе Н. П. Воронкова на основании большого фактического материала выявлены закономерности формирования химического состава природных вод в различных климатических зонах Европейской части Советского Союза, что имеет весьма существенное значение для прогнозирования минерализации и химического состава вод искусственных водоемов.

В докладе Е. С. Буркесера и Н. Е. Федоровой сделаны первые попытки широкого изучения состава атмосферных осадков на большей части территории СССР, в результате чего получен новый фактический материал.

В докладе В. М. Левченко и К. А. Макаровой изложены первые результаты экспериментального изучения метаморфизации морской воды при ее взаимодействии с морскими иловыми отложениями.

В докладе В. В. Эпштейна приведены данные многолетних наблюдений над процессами метаморфизации рапы материковых озер.

В результате широкого обсуждения этих докладов и дискуссии по затронутым вопросам Совещание постановляет:

1) считать правильным развитие работ в направлении установления общих закономерностей формирования химического состава природных вод на широкой геохимической основе;

2) отметить ряд достижений по установлению закономерностей и формирования химического состава природных вод различной минерализации;

3) считать необходимым дальнейшее развитие работ с привлечением других определяющих факторов, кроме распространенности и растворимости (адсорбция, окислительно-восстановительный потенциал, живое вещество и др.);

4) считать необходимым продолжение широких гидрохимических исследований, направленных на установление закономерностей формирования химического состава поверхностных вод и определение количественных характеристик, необходимых для прогнозирования химического состава вод искусственных водоемов.

5) считать необходимым дальнейшее развитие работ по изучению миграции химических элементов через атмосферу с целью установления влияния этого фактора в формировании химического состава поверхностных вод; эти работы необходимо проводить с учетом областей формирования воздушных масс и путей их движения, а также физико-географических условий;

6) в связи с тем, что процессы метаморфизации природных вод являются основным фактором в формировании химического состава природных вод, необходима широкая постановка как экспериментальных исследований, так и изучения этих процессов в природе.

II. По докладам С. А. Дурова и Т. Б. Форш

В докладе С. А. Дурова представлены способы графического изображения химического состава природных вод, кладущие в основу прин-

принципы построения физико-химических диаграмм. Предложен генетический график для выяснения источников формирования солевого состава природных вод. На основании применения предложенных графических методов обращается внимание на преобладающую роль пирита в накоплении сульфатов в природных водах.

В докладе Т. Б. Форш предложен способ графического изображения в виде сектора химического состава вод различной минерализации.

По обсуждению заслушанных докладов и широкой дискуссии по затронутым в докладах положениям Собрание постановляет:

- 1) одобрить направление, имеющее в основе разработки графических методов изображения химического состава природных вод принцип построения химической диаграммы; считать целесообразным развитие работ в этом направлении с целью создания на этом принципе рационального графического изображения химического состава природных вод;
- 2) Собрание считает полезным применение графических методов для обобщения большого фактического материала и наглядного изображения изменений химического состава природных вод, но одновременно отмечает опасность переоценки графического метода при выводе закономерностей без учета реальных природных условий, генетический график С. А. Дурова, как и другие графики, не является генетическим, с чем согласился и сам автор.

В целях усиленного развития гидрохимии в направлении изучения условий формирования химического состава природных вод Собрание считает первоочередным развитие следующих основных направлений:

- 1) установление характера и количественной зависимости в процессах формирования природных вод в различных физико-географических и геологических условиях окружающей среды;
- 2) экспериментальное исследование взаимодействия природных вод с горными породами и почвами, с целью количественной характеристики протекающих процессов;
- 3) широкое изучение содержания микроэлементов с применением современных методов исследования с целью установления условий генезиса химического состава природных вод.

III. По докладам Н. И. Толстихина, К. В. Филатова, М. И. Толстого, М. Е. Альтовского, А. А. Бродского, П. В. Тагесвой, А. А. Смирнова, М. С. Канева, П. В. Денисова (часть дискуссии, касающаяся формирования химического состава подземных вод)

В докладе Н. И. Толстихина освещались вопросы о гидрохимических поясах и зонах артезианских бассейнов и было указано на необходимость изучения их для разработки вопросов формирования подземных вод.

В докладе К. В. Филатова была освещена идея гравитационного расщепления глубоких подземных вод артезианских бассейнов.

В докладе М. И. Толстого было сообщено о геологических условиях формирования химического состава минерализованных подземных вод и была предложена номенклатура подземных вод морского генезиса.

В докладе М. Е. Альтовского была изложена гипотеза по формированию химического состава глубоких артезианских вод под влиянием их подземного испарения.

В докладе А. А. Бродского было указано на изменение состава подземных вод в их взаимосвязи с породами в процессе движения вод в аспекте геологической истории.

В докладе П. В. Тагесвой рассмотрены вопросы гидрохимии и взаимосвязи вод континентального и морского генезиса.

В докладе А. А. Смирнова была выдвинута идея о возможности формирования углекислых минеральных вод в результате процессов термодиффузии газов.

В докладе М. С. Кавеева было сообщено об особенностях химического состава подземных вод продуктивной толщи девона Татарии и условиях их формирования.

В докладе П. В. Денисова были освещены результаты некоторых экспериментов по выяснению значения силиката кальция в формировании солевого состава термальных вод северного Тянь-Шаня.

Заслушав указанные выше доклады и прения по ним, Собрание постановляет:

1) констатировать, что в докладах были освещены различные стороны проблемы формирования подземных вод, что указывает на дальнейшее продвижение в разработке этой чрезвычайно важной и сложной проблемы;

2) отметить, что вопрос о формировании химического состава глубоких сильно минерализованных подземных вод еще до сих пор является дискуссионным и нуждается в дальнейшем комплексном и всестороннем изучении;

3) изучение этой проблемы, а также и проблемы формирования неглубоких вод необходимо проводить при совместном участии гидрогеологов, гидрохимиков и других специалистов, и оно должно быть направлено на решение следующих первоочередных вопросов:

а) на систематизацию и обработку материалов по геологическим и гидрогеологическим условиям залегания глубоких минерализованных вод, а также по их химическому составу и физическим свойствам, имея в виду установление ряда закономерностей, характеризующих распространение, условия залегания, изменения степени минерализации и изменения химического состава подземных вод, в том числе и их газового состава в зависимости от различного рода факторов;

б) на изучение проявления различных физико-химических процессов в природных условиях, а также и на широкую постановку различного рода экспериментальных исследований, максимально приближенных к естественным условиям, имея целью установление возможности протекания тех или иных физико-химических и биохимических процессов в земной коре, их возможное распространение в соответствии с геологическими и гидрогеологическими условиями, а следовательно, и определение их значения для формирования химического состава глубоких минерализованных подземных вод;

в) на изучение структуры воды, растворенных и спонтанных газов, их упругости, микробиологических процессов, а также на изучение условий миграции микрокомпонентов;

4) по докладу Н. И. Толстихина признать правильными предложенные в докладе принципы выделения гидрохимических поясов и зон по минерализации и их химическому составу;

5) по докладу К. В. Филатова отметить, что значение гравитационных сил в настоящее время недостаточно выяснено, хотя и представляет некоторый научный интерес; рекомендовать автору привести необходимые теоретические обоснования, могущие показать реальное значение гравитационной дифференциации для формирования химического состава подземных вод;

6) по докладу М. П. Толстого отметить, что наличие в земной коре древних вод морского происхождения в количествах, имеющих реальное значение для гидрогеологии, является недостаточно установленным;

рекомендовать проведение экспериментальных исследований для изучения процессов выдавливания растворов при уплотнении пород;

7) по докладу М. А. Альтовского отметить желательность постановки как полевых наблюдений, так и экспериментальных исследований, направленных на изучение значения в концентрировании глубоких, подземных вод потери различными путями молекул воды и, в частности, путем подземного испарения;

8) одобрить основные положения доклада А. А. Бродского и рекомендовать дальнейшую разработку изучения значения отдельных физико-химических и биохимических процессов в конкретных гидрогеологических условиях;

9) по докладу Н. В. Тагеевой — рекомендовать автору применить разработанные теоретические построения к конкретной гидрогеологической обстановке;

10) по докладу А. А. Смирнова — согласиться с мнением докладчика о том, что углекислота, связанная с поствулканическими процессами, является не единственным источником насыщения подземных вод углекислотой; рекомендовать продолжить дальнейшее изучение вопросов, затронутых в докладе, и привести теоретические подсчеты и эксперименты при условии соблюдения природных температур для предварительной оценки значения процесса термодиффузии в накоплении углекислоты в подземных водах;

11) по докладу М. С. Кавеева — рекомендовать дальнейшее изучение особенностей формирования химического состава подземных вод Татарской АССР и условий их формирования;

12) по докладу П. В. Денисова — рекомендовать дальнейшее изучение физико-химических процессов, связанных с формированием химического состава термальных вод.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр
От редакции	3
<i>Работы Седьмого гидрохимического совещания (10—13 мая 1953 г.)</i>	
О. А. Алексин. Вступительное слово при открытии Седьмого гидрохимического совещания 10 мая 1953 г.	5
Н. А. Крюков. Пути развития гидрохимических методов исследования	6
Т. Ф. Губина. Задачи химического анализа вод в лабораториях и исследовательских институтах нефтяной промышленности	9
А. А. Резников. Полевые гидрохимические лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского геологического института в практике гидрогеологических работ	12
Н. Ю. Соколов и З. П. Кузнецова. Методика определения неустойчивых компонентов непосредственно у водонесочника при региональных гидрогеологических исследованиях	15
Г. С. Коновалов. К методике колориметрического определения pH в природных водах	18
Е. С. Бурксер. Методика исследования грунтов, грунтовых и атмосферных вод при изучении геохимической обстановки в районе, подлежащем орошению на юге Украинской ССР	19
М. Г. Вазьянко и А. П. Соколова. Методы анализа соляных вод	20
Б. А. Скопинцев и Л. Н. Крылова. Оптические свойства органического вещества — водного гумуса поверхностных вод суши	22
Н. А. Крюков, М. М. Шульц и В. Э. Горемыкин. О возможности применения стеклинных электродов с натриевой функцией при анализе вод	23
Д. И. Эристави. Окисление и восстановление в гидрохимии	27
Н. А. Крюков. Методы измерения электропроводности в применении к анализу вод	29
Н. И. Воробьев. Электропроводность как один из факторов характеристики естественных вод в полевых условиях	30
Ю. С. Шидловская-Овчинникова. Количественное определение различных форм железа в природных водах	33
Д. Н. Иванов. Спектральные фотоэлектрические методы определения натрия, калия и кальция в растворах	35
Ф. П. Горбенко. К вопросу о микрохимическом определении кальция в природной воде	36
А. П. Казьмин. Объемный метод определения сульфатов в природной воде	38
М. П. Поляков. Методика быстрого микрообъемного анализа грунтовых вод, водных вытяжек и почвенных растворов засоленных районов	41
П. П. Цыба, М. П. Бейсова и Н. А. Крюков. К методике трилонометрического определения жесткости	44
А. А. Зенин. Применение трилонометрии для определения агрессивности природных вод	49
Л. И. Номикос. Значение величины pH при меркуриметрическом определении ионов хлора	51
Л. И. Номикос, Н. Я. Дегоник и П. А. Крюков. К методике колориметрического определения магния с титановым желтым	52
П. А. Крюков. К методике исследования почвенных, иловых и горных растворов	55
	8*

Н. А. Комарова. Вытеснение растворов из грунтов и почв методом замещения жидкостями	56
Н. Ю. Соколов. Критический обзор существующих ГОСТ по методам химического анализа воды	59
Т. П. Ионов. Критика ГОСТ на определение в водах меди, свинца и цинка	61
Б. А. Скопинцев. Обзор опубликованных методов гидрохимического анализа	63
Г. С. Коновалов. Методика определения боратных ионов при анализе воды	64
А. А. Зенин. Методика определения ионов фтора при гидрохимическом анализе	68
Н. А. Гончарова. О методике определения ионов брома и иода при гидрохимическом анализе	70
Резолюция Седьмого гидрохимического совещания по вопросам методики гидрохимических исследований, состоявшегося 10—13 мая 1953 г. в Гидрохимическом институте АН СССР в Новочеркасске	71

Работы Всесоюзной дискуссии по вопросам формирования состава природных вод (14—16 мая 1953 г.)

О. А. Алекси. Вступительное слово при открытии дискуссии по формированию состава природных вод (14 мая 1953 г.)	75
М. Г. Валяшко. О некоторых общих закономерностях формирования химического состава природных вод	77
П. П. Воронков. Общие закономерности формирования химического состава поверхностных вод Европейской территории СССР	79
Е. С. Бурксер и П. Е. Федорова. Роль химического состава атмосферных осадков в формировании природных вод	81
Н. И. Толстихин. Гидрохимические поиски и зоны артезианских бассейнов	83
К. В. Филатов. Формирование солевого состава подземных гравитационных вод депрессий	85
Н. В. Тагеева. Основные черты гидрогеохимии осадочных пород	86
С. А. Дуров. Применение новых геометрических методов в вопросах генезиса и метаморфизации природных вод	89
Т. Б. Форм. Графический метод изображения химического состава поверхностных вод	93
М. П. Толстой. Геологические условия формирования минерализованных подземных вод и их номенклатура	93
П. В. Денисов. Роль силиката кальция в формировании солевого состава термальных вод северного Тянь-Шаня	95
М. С. Кавесов. Специфические особенности состава подземных вод продуктивной толщи девона и условия их формирования	96
В. В. Эпштейн. Некоторые закономерности в формировании химического состава озерных рая материковых минеральных озер	99
А. А. Смирнов. О формировании углекислых подземных вод	101
А. А. Бродский. Основные процессы формирования химического состава подземных вод	107
Резолюция дискуссии по вопросам формирования состава природных вод	111

Утверждено к печати Гидрохимическим институтом Академии Наук СССР
 Редактор Издательства С. В. Соболев. Технический редактор Н. А. Кругликова
 Корректоры Е. Е. Соловьева и Н. И. Тарноградская

РИСО АН СССР № 27—25В. Подписано к печати 15/VI 1955 г. М.-43753. Бумага 70×108/16, Бум. л. 3.75. Печ. л. 9.93. Уч.-изд. л. 9 5. Тираж 1500. Зак. 142
 Цена 6 р. 65 к.

1-я тип. Изд. АН СССР, Ленинград, В. О., 9 линия, д. 12.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
7	24 снизу	α - α' -диниридил	α - α' -диниридил
17	17 »	10 мг H_2S .	10 мг H_2S).
17	20 »	калия)	калия
17	21 »	перемешивают.	перемешивают).
17	25—24 снизу	квасцов)	квасцов
25	Таблица 2	$Hg Hg_2Cl_2 KCl (нас.) NaCl$	$Hg Hg_2Cl_2 KCl (нас.) NaCl $ стекл. электрод
27	Таблица 3, 6-й столбец	+4.7	—4.7
34	22 снизу	число раствора	число мл раствора
37	15 сверху	раствора, разведенного в 5 мл воды, —	раствора в 5 мл воды, —
37	8 снизу	и кипящую	на кипящую
37	25—24 снизу	определению закисного же- леза (свыше 250 мг/л) и дает повышенные результаты.	определению; присутствие же- закисного железа (свыше 250 мг/л) дает повышенные результаты.
42	Таблица 2	Mg''	Mg''
45	Таблица, 1-й столбец	ET = 00	ET-00
50	Таблица 2, 1-й столбец	на енное изме ние	найденное изменение
73	13 сверху	Ф. Л. Горбенко,	Ф. П. Горбенко,
73	14 снизу	А. П. Крюкова.	П. А. Крюкова,
77	19 »	$6.81 \cdot 10^{-4}$	$6.81 \cdot 10^{-4}$
81	2 »	Тихоокеанское Заполярье	Тихоокеанское побережье, Заполярье
88	12 »	$\frac{1}{2}Ca[SO_4, (HCO_3)_2]$	$\frac{1}{2}Ca[SO_4, (HCO_3)_2]$

Гидрохимические материалы, том XXIV.